Photo-elektromotorische Untersuchungen

von

Chlorsilber und Bromsilber.

Von der

Königlichen Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

AGAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Karl Heydenreich

Diplom-Ingenieur aus Zehlendorf.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1910.

1911.

Druck von August Lax in Hildesheim.

Vorliegende Arbeit entstand im elektrochemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu München.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hofer, möchte ich für die Unterstützung meiner Arbeit mit vielen wertvollen Ratschlägen ebenfalls aufs herzlichste danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0066

Einleitung.

Der Erste, der sich mit der Behandlung der elektrochemischen Zersetzung der Silbersalze im Licht befaßte, war Becquerel.[1]) Er konstruierte ein Aktinometer, um mit Hülfe des elektrischen Stromes, den die Zersetzung eines Silbersalzes im Licht unter geeigneten Bedingungen hervorbringt, die chemischen Änderungen verfolgen und so auf die Lichtstärke einen Schluß ziehen zu können. Er verwendete zu dem Instrumente zwei Feinsilberbleche, die er mit Halogensilber überzog und in einen Elektrolyten z. B. verdünnte Schwefelsäure eintauchte. Dabei traf er die Einrichtung, daß er die eine Platte dem Licht aussetzen konnte, während die andere im Dunkeln blieb. Durch die chemischen Änderungen an der belichteten Platte entstand eine elektromotorische Kraft zwischen dieser und der unbelichteten, und der zwischen beiden fließende elektrische Strom konnte mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen werden. Diese Art der Messung war zweifellos ungünstig, denn durch die länger dauernde Stromentnahme aus einer solchen Kombination wurde die durch das Licht hervorgebrachte Polarisation vermindert, wenn nicht ganz beseitigt.

Von ähnlichem Gedankengange geleitet, maß Egoroff[2]) die E. M. K. des Aktinometers mit Hülfe eines Kapillarelektrometers, wie ich es bei meinen Messungen ebenfalls verwendete.

---

[1]) Eder, Handbuch der Photographie, 3. Aufl. Bd. I, Teil 2, Photochemie, S. 424 ff.

[2]) Ebenda S. 428.

Einen anderen Weg schlug Luggin[3]) ein, um ebenfalls mit Hülfe der Änderung der elektrischen Spannung, die der Belichtung parallel geht, die Lichtstärke zu messen. Er schaltete dauernd gegen die Kombination einer Feinsilberelektrode mit einem mit Bromsilber überzogenen Platinblech in Bromkaliumlösung eine solche E. M. K., daß die Spannung der Gesamtanordnung zu Null wurde, und maß diese E. M. K. Er suchte also die chemische Änderung, die durch Belichtung der Elektrode hervorgebracht wurde, durch elektrochemische „Entwicklung" rückgängig zu machen. Nach seiner Angabe finden an der lichtempfindlichen Elektrode zwei Vorgänge statt:

1) Reduktion, die sofort mit der Belichtung einsetzt und Brom aus der Schicht ans Platin führt. Dieser Vorgang findet nur im Licht statt,
2) Oxydation, wobei Brom oder Sauerstoff von der Schicht aufgenommen wird. Der Vorgang findet auch im Dunkeln statt.

Wiederum eine andere Methode benutzte Luther[4]) zur elektrochemischen Erforschung photochemischer Prozesse. Er suchte chemisch durch Anwendung von Halogenlösungen bekannten Oxydationspotentials die Wirkung der Belichtung an einer lichtempfindlichen Elektrode rückgängig zu machen. Ferner versetzte er eine gewogene Silbermenge mit Halogenlösung von bestimmtem Oxydationspotential und maß das Potential der Flüssigkeit über dem Silber. Hierbei stellte er einen Potentialsprung dann fest, wenn die Hälfte der Halogenmenge dem Silber zugeführt worden war, die zur Bildung des normalen Haloides notwendig gewesen wäre.

Die Betrachtung der geschilderten Meßmethoden läßt erkennen, daß man zur Untersuchung des photochemischen

[3]) Eder, Handbuch der Photographie, 3. Aufl. Bd. I, Teil 2, Photochemie, S. 429 ff.

[4]) Ebenda S. 213.

Verhaltens der Silberhaloide noch ein elektromotorisches Meßverfahren zur Verfügung hat, nämlich die Potentialmessung am Platinblech, das mit Halogensilber überzogen ist. Wendet man hier die Kompensationsmethode an, so ist klar, daß sich im Licht wie im Dunkeln ungestört das Potential ausbilden kann, das dem jeweiligen chemischen Zustande der Elektrode entspricht. Die Störung durch den Meßstrom im Augenblick der Messung ist voraussichtlich belanglos, ja es ist sogar denkbar, durch Verfeinerung der Apparatur die Störung so gut wie ganz auszuschalten. Des weiteren ist es offenbar vorteilhaft, die Potentiale alle auf eine Normalelektrode zu beziehen, nicht auf ein Feinsilberblech in den verschiedensten Elektrolyten; denn dieses nimmt in allen naturgemäß andere Potentiale an.

Es ergaben sich nun für die Untersuchung folgende Fragen, die gleich eine natürliche Einteilung der ganzen Arbeit mit sich brachten:

1) Wie verhalten sich mit Halogensilber überzogene Platinelektroden beschriebener Art gegenüber Elektrolyten, die die entsprechenden Halogenionen enthalten (KCl, KBr)?

2) Wie verhalten sich die Elektroden gegenüber halogenfreien Elektrolyten?

   A) Welche Bedeutung haben Elektrolyten, die man ihrer Natur nach nur als Lösungsmittel für etwa frei werdendes Halogen ansehen muß, die aber sonst indifferent sind (K_2HPO_4, K_2SO_4)?

   B) Welche Bedeutung haben halogenfreie Oxydationsmittel (KNO_3, $K_2S_2O_8$)?

   C) Wie verhalten sich Reduktionsmittel mit oxydierenden Eigenschaften (KNO_2)?

   D) Wie verhalten sich reine Reduktionsmittel (Na_2SO_3)?

E) Was bedeuten Hydroxylionen?
   a) in Form von Kalilauge (0,1 und 0,2 n),
   b) in Form von Kaliumkarbonatlösung (0,1 und 0,2 n).

F) Welche Bedeutung hat in Fall E) der Zusatz von Halogenionen?

Ich beschränkte mich bei dieser Arbeit auf die Untersuchung von Chlor- und Bromsilber, ja der Zeitmangel erlaubte mir schließlich nur eine eingehendere Untersuchung des Verhaltens von Bromsilber unter den angegebenen Bedingungen, da dieses anscheinend den einfachsten Fall darstellt.

Apparatur zur Messung der Potentiale von AgCl und AgBr auf Platinblech im Dunkeln und im Licht in ruhender Lösung.

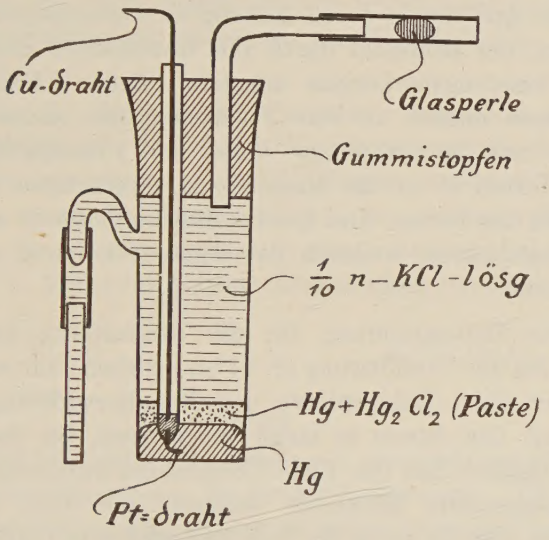
Die Herstellung des Halogensilberüberzuges auf Platinblech geschah in der Weise, daß ich dieses zuerst versilberte und dann in Salzsäure bzw. Bromkaliumlösung anodisch halogenierte.

Als Elektrolyt verwendete ich bei der Versilberung eine Lösung, die durch Sättigen einer zweiprozentigen Cyankaliumlösung mit frisch gefälltem Silbercyanid bereitet war.

Zur Messung der Stromstärke benutzte ich folgende Anordnung. Als Stromquelle diente ein Akkumulator, in dessen Schließungskreis hintereinandergeschaltet waren: ein Regulierwiderstand, ein genau gemessener Widerstand von 50 Ohm und die Elektrolysierzelle. Parallel zum 50-Ohm-Widerstand legte ich ein Voltmeter von genau 175 Ohm Eigenwiderstand an, sodaß 1 Volt Ausschlag einer Stromstärke von 0,0257 Amp. entsprach. Als Anode diente mir beim Versilbern ein Feinsilberblech. Die verwendete Stromdichte betrug 0,1 Amp. pro qdm. Das Versilbern nahm ich nach Zeit vor, da diese Methode noch

am wenigsten Fehler mit sich bringt und am bequemsten ist, wenn es sich um sehr geringe Silbermengen handelt.[5])

Die so versilberte und gewässerte Elektrode brachte ich nun zur anodischen Halogenierung, zur Wässerung und Messung in einen lichtdichten Kasten. Hier hängte ich sie so auf, daß ich sie, ohne sie ans Licht zu bringen, aus dem Halogenierungsbade in ein Gefäß mit laufendem



Wasser und schließlich in das Belichtungsgefäß überführen konnte. Dazu diente eine Vorrichtung, ähnlich der Reiterverschiebung bei den Analysenwagen, die gleichzeitig die Stromzuführung vermittelte. Die verschiebbare Stange war mit einer Sammetstopfbüchse lichtdicht durch die Wand des Kastens geführt und mit Marken versehen, die die Stellung der Elektrode im Kasten erkennen ließen. Die Zuleitungsdrähte zu den beiden festen Elektroden (der Kathode beim Halogenieren und der Normalelektrode beim Messen) befestigte ich mit Siegellack in der Kastenwand.

[5]) Vgl. S. 41/42.

Zum Halogenieren und zum Wässern dienten Bechergläser, zum Belichten eine planparallele Küvette von 5 cm Breite und 2 cm Dicke bei 10 cm Höhe, in die das Ansatzrohr der Kalomelnormalelektrode ($\frac{1}{10}$) eintauchte. Die Form der Normalelektrode ist aus vorstehender Figur (Seite 9) zu ersehen.

Die Wässerungseinrichtung setzte ich aus einem Trichter und einem daran befestigten Gummischlauch zusammen, der lichtdicht durch die Kastenwand geführt in das Wässerungsbecherglas mündete. Beim Wässern ließ ich dieses einfach in eine Zinkschale mit Ablauf überfließen und beförderte aus dieser die Flüssigkeit durch einen lichtdicht in die Kastenwand eingesetzten Gummischlauch ins Freie. Der Deckel des Kastens war abnehmbar eingerichtet, wodurch die Apparatur leicht zugänglich blieb.

Die Meßeinrichtung für die Stromstärke habe ich schon bei der Versilberung (S. 8) beschrieben; nur schaltete ich hier beim Halogenieren den Regulierwiderstand aus und ließ den Strom so lange geschlossen, bis das Voltmeter längere Zeit (ca. $\frac{1}{2}$ Std.) konstanten Ausschlag zeigte. Die halogenierte Elektrode wässerte ich dann mehrere Stunden, ehe ich sie in die Belichtungsküvette brachte. Vor dieser war in der Wand des Kastens lichtdicht ein Schieber angebracht, um die Belichtung bequem zu ermöglichen.

Der Gang eines Versuches war kurz folgender. Die versilberte und gewässerte Platinelektrode halogenierte und wässerte ich im Dunkeln, brachte sie darauf in die Belichtungsküvette in Halogenkaliumlösung, maß sie im Dunkeln gegen die Kalomelektrode und wartete nun vor der Belichtung Konstanz des Potentials ab. Darauf belichtete ich und maß in verschiedenen Zeitabständen die Potentialdifferenz meiner Anordnung.

Die Potentialmessung nahm ich in bekannter Weise nach der Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektro-

meter als Nullinstrument vor. Zur feineren Ablesung war ein Mikroskop angebracht. Als Normalelement diente mir ein Helmholtzelement von größeren Dimensionen, dessen Spannung von nahe 1 Volt sich über ein Gefälle von 1000 Ohm so verteilte, daß eine direkte Abzweigung und Ablesung bis 0,01 Volt möglich war. Stieg die Potentialdifferenz meiner Versuchsanordnung über 1 Volt, so schaltete ich nach Bedarf weitere Helmholtzelemente mit dem Normalelement außerhalb des Gefällsdrahtes hintereinander.

Für die Angabe der Potentiale setze ich das der Kalomelelektrode (mit 0,1 n-KCl-Lösung) gleich Null und gebe der gemessenen Potentialdifferenz das positive Vorzeichen, wenn die Normalelektrode den positiven Pol darstellte, das negative, wenn sie den negativen Pol bildete, wie z. B. folgendes Schema übersichtlich darstellt.

$$\overset{+}{\mathrm{Pt\,ag}} \;\Big|\; \mathrm{KCl}\,\tfrac{n}{10} \qquad\qquad \mathrm{KCl}\,\tfrac{n}{10}\,\mathrm{Hg_2Cl_2} \;\Big|\; \overset{-}{\mathrm{Hg}}$$

$$\xrightarrow{-0{,}369} \qquad \xrightarrow[-0{,}369]{} \qquad 0$$

Als Lichtquelle verwendete ich eine selbstregulierende Hauptstrombogenlampe für Projektionszwecke. Über weitere Einzelheiten wird bei den einzelnen Versuchen berichtet werden.

Versuche mit Chlorsilber.

Zunächst stellte ich Versuche an, ob es überhaupt gelingt, Silber anodisch in Chlorsilber überzuführen und beobachtete dabei die merkwürdige Tatsache, daß es kaum möglich war, die Chlorierung über ein rötlich gefärbtes Photochlorid hinauszutreiben. Einen Grund hierfür fand ich später beim Bromsilber durch exaktere Meßmethoden (S. 41 u. 42). Es war also bereits unsicher, welche Zusammensetzung das Ausgangsmaterial hatte, und ob diese immer gleich sein würde, wenn schon das Aussehen der Schicht von Versuch zu Versuch verschieden war. Daher

rechtfertigte es sich, wenn ich nach wenigen Versuchen mit Chlorsilber, deren Beschreibung hier folgen möge, das Bromsilber als zu untersuchenden Stoff heranzog.

Zu der Beschreibung der Versuche habe ich dann noch einiges zu bemerken. Die Platinelektrode war, soweit nichts anderes bemerkt ist, auf beiden Seiten mit Chlorsilber überzogen. Solange noch metallisches Silber vorhanden war, nahm die Elektrode in der Chlorkaliumlösung ein konstantes Potential + 0,04 Volt an, das sie auch beim Belichten nicht aufgab. Das ist höchst merkwürdig, denn Becquerel will doch an Silberelektroden Ströme und Egoroff Potentiale gemessen haben. Ich konnte derartige Potentiale niemals feststellen.

Der Verlauf der Potentialänderung bei den Versuchen war kurz folgender: Sofort nach dem Eintauchen der lichtempfindlichen Elektrode in die Belichtungsküvette maß ich ein Potential, daß sich rasch änderte. Denn naturgemäß mußten die Konzentrationen der Flüssigkeiten in der Schicht und in der Küvette sich ausgleichen, bis das ausgebildete Potential, soweit es auf Konzentrationsunterschieden beruhte, einen weiteren Ausgleich verhinderte. Sobald dieser Zustand eingetreten war, stellte sich das Potential konstant ein, und diesen jetzt gemessenen Wert bezeichne ich als Anfangsdunkelpotential. Trug ich von der Belichtung die Zeiten in Minuten als Abszissen und die Potentiale in Volt als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhielt ich eine Belichtungskurve, bei der ich allgemein drei Teile unterscheide:

1) vom Anfangsdunkelpotential den meist geradlinigen Abfall, dem
2) das Umbiegen in
3) den Teil der Kurve folgt, der der Abszissenaxe fast parallel geht und das Minimum enthält; ich nenne ihn kurz

die Minimallage.

Die Größe der drei Teile ist je nach der Dauer des Versuches ganz verschieden und außerdem abhängig von den Versuchsbedingungen.

Im Folgenden sind die Ausführung und die Resultate der einzelnen Versuche näher beschrieben.

Versuch 1.

Elektrolyt: 0,1 n Chlorkaliumlösung.
Versilberungsdauer: 1 Stunde.
Belichtung: mit der angegebenen Bogenlampe bei 10—12 Amp. Betriebsstrom in 50 cm Abstand.
Chlorierung in ca. 21%iger Salzsäure.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,039 Volt. Wie zu erwarten, wurde beim Belichten das Potential stärker negativ, und zwar wäre der Verlauf einer aus der Zeit (Abszisse) und dem Potentialbetrag (Ordinate) konstruierten Kurve zunächst fast geradlinig, bis später in der Nähe des Minimums von — 0,369 Volt die Kurve sich der Richtung der Abszissenaxe mehr und mehr näherte. Das Minimum war in 14 Min. erreicht. Mit dem Verdunkeln trat nun plötzlicher Potentialanstieg ein, bis wiederum die Potentialländerungen sich mehr und mehr verringerten. Nach 14 Stunden maß ich — 0,049 Volt. Das Potential ging also noch nicht über den Anfangswert zurück.

Beim Wiederbelichten derselben Schicht unter den gleichen Bedingungen fiel das Potential rascher; das Minimum lag bei — 0,48 Volt nach 73 Min. Belichtung. Zuletzt änderte sich das Potential nur sehr langsam. Der Anstieg beim Verdunkeln war dem der ersten Belichtung ähnlich, verlief aber langsamer und erreichte über Nacht auch nicht das Anfangsdunkelpotential, vielmehr nur — 0,311 Volt.

Die aus allen Einzelwerten konstruierten Kurven der ersten und zweiten Belichtung ließen innerhalb der Belichtungsperiode zwei geradlinige Zweige verschiedener

Richtung erkennen, die ein kurzes Linienstück verband. Daraus schließe ich, daß die Zersetzung des Chlorsilbers unter den gegebenen Bedingungen in zwei Phasen erfolgte, da sich diese Erscheinung bei allen Chlorsilberversuchen mehr oder weniger deutlich wieder fand. Welcher Art diese Phasen sein können, darüber etwas anzugeben, erlauben mir die wenigen Versuche nicht.

Versuch 2.

Versilberungszeit: ca. 2 Min. Die sonstigen Vorbedingungen entsprachen genau dem vorigen Versuch.

Sehr deutlich erkennbar war in der Kurve dieses Versuches der eben erwähnte Knickpunkt zwischen den beiden Geraden (siehe die Fig. 2). Ich muß besonders im Hinblick auf spätere Resultate beim Bromsilber den Schluß ziehen, daß es die geringe Dicke der Schicht war, die die Potentialänderungen klarer erkennen ließ, als dies bei einer Schicht größerer Dicke möglich ist. Vermutlich beruht diese Erscheinung auf Änderungen in den Diffusionsvorgängen. Das Anfangsdunkelpotential betrug hier — 0,301 Volt, das beim Belichten erreichte Minimum — 0,456 Volt.

Versuch 3

ergab ein mahagonifarbenes Chlorsilber vor der Belichtung.

Versilberungszeit: ca. $\frac{1}{2}$ Stunde.

Die übrigen Vorbedingungen entsprachen mit Ausnahme der Lichtstärke dem Versuch 1.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,301 Volt. Bei 50 cm Abstand der Bogenlampe erreichte die Elektrode ein Potential von — 0,389 Volt. Aus den Zahlen, die ich bei wechselndem Abstande der Lichtquelle gewann, konnte ich keinerlei Proportionalität zwischen Potential und Lichtstärke erkennen. Beim Abklingen im Dunkeln ging das Potential über seinen Anfangswert —0,301 Volt hinaus. Auch der folgende Versuch gab mir keine genaue Proportionalität zwischen Lichtstärke und Potential zu erkennen.

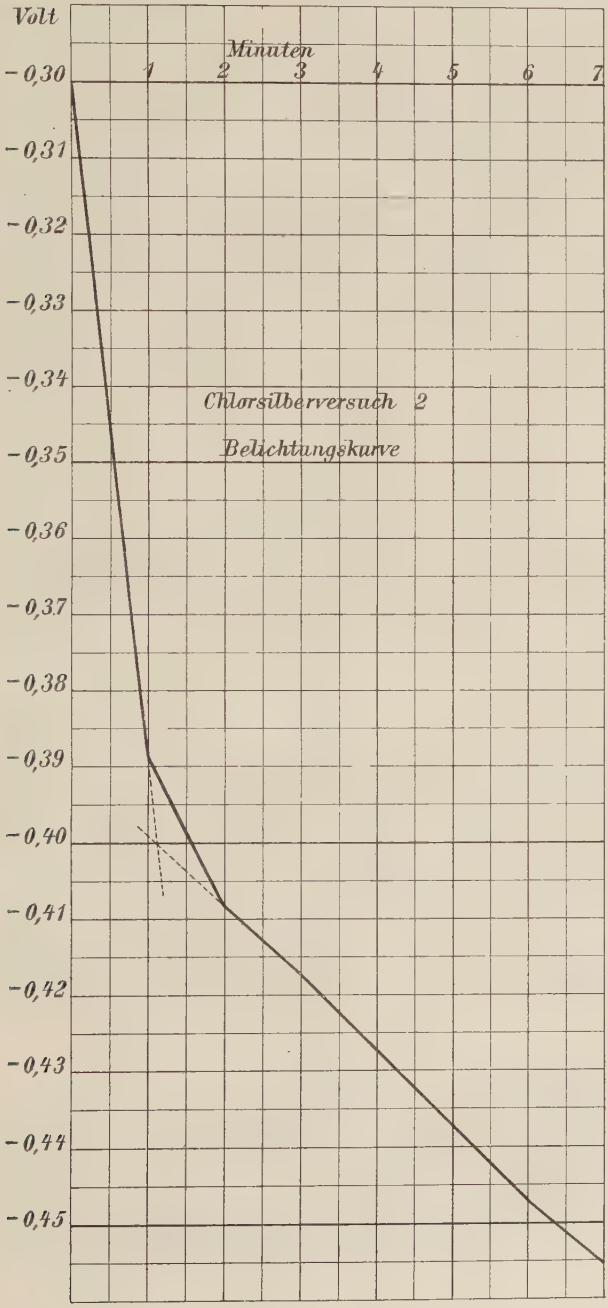


Fig. 2. Kurve zu Versuch 2.
Der Maßstab der Koordinaten ist der zehnfache desjenigen der übrigen Kurven.

Versuch 4.

Versilberungszeit: ca. $\frac{1}{2}$ Stunde.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10—12 Amp. in 40 cm Abstand.

Der Chlorsilberbelag war hell. Anfangsdunkelpotential — 0,348 Volt. Das Minimum, nach 7 Min. erreicht, betrug — 0,511 Volt. Im Dunkeln stieg das Potential in 1 Min. auf — 0,396 Volt, worauf ich zum zweiten Male, aber mit dem vierten Teile der bisherigen Lichtstärke belichtete. Beide Belichtungen dienten dazu, Aufschluß zu geben, ob zwischen Lichtstärke und Potential Proportionalität bestände. Das Minimum betrug — 0,637 Volt. Im Dunkeln stieg das Potential sehr rasch bis — 0,55 Volt, dann plötzlich langsamer und fast geradlinig bis — 0,377 Volt in 46 Min. Konnte ich innerhalb der Bezirke gleicher Lichtstärke die Proportionalität zwischen Lichtstärke und Potential feststellen, so zeigte die Kurve der größeren Lichtintensität doch einen steileren Verlauf als die der geringeren.

Versuch 5.

Versilberungszeit: 1 Stunde.

Sonst gleiche Vorbedingungen mit Versuch 1.

Durch diesen Versuch fand ich trotz verschiedenen Unregelmäßigkeiten im Brennen der Bogenlampe die Resultate der bisherigen bestätigt. Das Anfangsdunkelpotential — 0,278 Volt wurde beim Abklingen im Dunkeln nicht wieder erreicht. Wegen Unruhe der Bogenlampe war es mir unmöglich, ein Potentialminimum zu beobachten.

Versuch 6.

Versilberungszeit: 2 Stunden.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 11—13 Amp. in 50 cm Abstand.

Bei dieser dicken Schicht betrug das Anfangsdunkelpotential 0,00 Volt und trotz Belichtung fand ich diesen

Wert während 3 Min. unverändert. Jetzt erst setzte ein rascher Potentialabfall ein. Das Minimum erreichte das Potential erst 1 Min. nach dem Verdunkeln mit — 0,242 Volt, worauf ein schneller Anstieg bis 0,00 Volt in 6 Min. einsetzte. Auf eine Lichtschwankung reagierte die Schicht sofort. Mag auch die Erschwerung der Diffusion in der dickeren Schicht das Nachhinken des Potentials gegenüber der Lichtstärke erklären, so bleibt doch immer noch das abnorme Anfangspotential, der rasche Anstieg im Dunkeln und die sofortige Reaktion auf eine Lichtschwankung unverständlich.

Versuch 7.

Versilberungszeit: 1 Stunde.

Chlorierung in $\frac{1}{1}$ n Chlornatriumlösung.

Belichtung wie bei Versuch 6.

Sonstige Vorbedingungen wie bei Versuch 1.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,329 Volt. Wie bei einigen der bisherigen Versuche, wenn auch weniger deutlich, konnte ich hier im Abfall während der Belichtung zwei geradlinige Phasen unterscheiden, die ein Knickpunkt verband. Darauf bog die Kurve in die Minimallage um und hielt sich während des Restes der Belichtung konstant auf dem Minimum von — 0,986 Volt. Einen so niedrigen Wert hatte das Pontential bisher nie erreicht. Beim Verdunkeln erfolgte erst ein rascher, schließlich sanfterer Anstieg des Potentials, das aber den Anfangswert nicht wieder erreichte.

Versuche 8 und 9.

Selbstverständlich wäre es von Interesse, nun zu sehen, wie sich Schichten aus chemisch gefälltem Chlorsilber verhalten. Indessen scheiterten einige Versuche an der Schwierigkeit, das Chlorsilber auf dem Platinblech in gutem Kontakt als festhaftenden Überzug niederzu-

schlagen[6]), und wo dies einigermaßen gelang, waren die Schichten abnorm dünn, sodaß ich die Resultate der Versuche nicht unbedingt zum Vergleiche mit den Versuchen 1 bis 7 heranziehen kann. Immerhin mögen die Ergebnisse hier Platz finden.

Der Abfall beim Belichten zeigte wieder zwei geradlinige Strecken, die ein Knickpunkt verband, verteilte sich aber auf 2 Min., nun stieg das Potential erst langsam, dann plötzlich, schließlich wieder sanft an. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,408 Volt, das Minimum — 0,465 Volt.

Um aber auch eine dickere Chlorsilberschicht, die chemisch chloriert war, zu untersuchen, setzte ich das versilberte Platinblech der Wirkung einer mit Salzsäure angesäuerten Kaliumchloratlösung aus. Ich erhielt auf diese Weise eine Schicht, die im ersten Augenblick der Belichtung rötlichweiß erschien. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,454 Volt, das Minimum — 1,004 Volt. Auch hier ließ die Kurve des ersten Potentialabfalles beim Belichten die beiden durch einen Knickpunkt verbundenen Geraden erkennen. Im Dunkeln nach der Belichtung stieg das Potential erst rasch, dann langsamer an, ohne das Anfangspotential wieder zu erreichen.

Weitere Versuche habe ich mit Chlorsilber nicht ausgeführt, denn, wie erwähnt, ist schon die Unsicherheit, was für ein Chlorsilber jedesmal zur Untersuchung kommt, zu groß, um zuverlässige Ergebnisse erwarten zu lassen. Zum Beweise stelle ich die gewonnenen Resultate in der nebenstehenden kleinen Tabelle nochmals zusammen.

Aus dieser Zusammenstellung geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Verhältnisse beim Chlorsilber recht kompliziert sind, und es schien mir daher ratsam,

[6]) Das Platinblech tauchte ich in konzentrierte Silbernitratlösung, trocknete es dann im Thermostaten bei 150° und behandelte es dann mit Salzsäure.

die ersten Untersuchungen nicht mit diesem, sondern mit Bromsilber auszuführen, bei dem ich einfachere Verhältnisse fand. Denn beim Chlorsilber stimmten weder die Anfangsdunkelpotentiale, noch die Minima, noch die Differenzen beider überein, und die einzelnen Schichten hatten nicht einmal das gleiche Aussehen.

Versuch	Anfangsdunkelpotential	Minimum	Differenz	Ist bei Abklingen das Anfangsdunkelpotential wieder erreicht?	Bemerkungen
1	— 0,175 — 0,272	— 0,369 — 0,485	0.194 0,213	nein	
2	— 0,388	— 0,456	0,068	—	
3	— 0,301	—	—	—	
4	— 0,348	— 0,511	0,163	überschritten	
5	— 0,278	—	—	—	
6	0,00	— 0,242	0,242	ja	
7	— 0,329	— 0,986	0,657	nein	Chlorierung i. ¦ n NaCl
8	— 0,408	— 0,465	0,057	nein	Chemische Chlorierung
9	— 0,454	— 1,004	0,55	nein	

Immerhin konnte ich auch Gemeinsames aus dem Verhalten der Chlorsilberschichten herauslesen. Da ist zunächst die Potentialbildung überhaupt. Man sollte meinen, wenn durch Licht eine solche Chlorsilberschicht, wie ich sie hier untersuchte, zersetzt wird, so würde die Zersetzung unbedingt an der Stelle, wo das Licht am stärksten wirkt, d. h. an der äußeren Oberfläche, auch auch am stärksten sein. Da wir nun annehmen können, daß es Chlor ist, das durch Licht vom Chlorsilber abgespalten wird und unmittelbar oder mittelbar das Oxydationspotential erzeugt, so wäre es eigentlich nicht recht denkbar, daß das Chlor an die Elektrode statt in die Flüssigkeit gehen sollte. Denn diese kann es leicht auf-

nehmen, während der Weg der Diffusion durch die Schicht zum Platinblech bedeutend beschwerlicher ist. Trotzdem fand ich aber Oxydationspotentiale ausgebildet und muß daraus schließen, daß das Chlor, durch den Druck des Lichtes gezwungen, den beschwerlichen Weg der Diffussion zum Platinblech einschlug und das Potential erzeugte. Weit auffälliger noch trat diese Erscheinung bei den Versuchen mit Bromsilber zu Tage; ich werde später darauf zurückkommen.

Auf die zwei Phasen der Zersetzung des Chlorsilbers unter den bisherigen Versuchsbedingungen habe ich bei jedem einzelnen Versuch schon hingewiesen. Die Deutung dieser Erscheinung halte ich auf Grund der wenigen und einseitigen Versuche bei der Kompliziertheit der Verhältnisse für gewagt. Zweifellos kommt aber dem Knickpunkt in der Kurve eine chemische Bedeutung zu.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß bei keinem Versuch nach dem Belichten im Dunkeln sich das Potential metallischen Silbers einstellte, das unter den Versuchsbedingungen + 0,04 Volt betragen hätte. Offenbar war niemals Silbermetall als Belichtungsprodukt entstanden.

Versuche mit Bromsilber.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Versuche mit Bromsilber über, dessen Untersuchung der ganze übrige Teil meiner Arbeit gewidmet war, ohne daß ich behaupten könnte, die auftauchenden Fragen erschöpfend behandelt zu haben. Vielmehr geben eine Reihe Versuche neue Aufgaben, deren Lösung ich andern überlassen muß. Ich werde im einzelnen noch darauf hinweisen.

Schon äußerlich erkannte ich darin einen Unterschied zwischen beiden Verbindungen, daß das Bromsilber im Gegensatz zum Chlorsilber jedesmal dieselbe Farbe hatte, nämlich ein unreines, mattes Gelb. Auch die Anfangs-

dunkelpotentiale, sowie besonders die Minima zeigten ziemliche Übereinstimmung.

Die bisherigen Versuchsbedingungen behielt ich vorläufig bei. Natürlich ist sinngemäß überall Brom statt Chlor zu setzen. Zwischen Bogenlampe und lichtempfindliche Elektrode brachte ich eine Küvette mit Wasser zur Absorption der Wärmestrahlung. Die S. 9 und 10 beschriebene Normalelektrode verwendete ich unverändert. Zum Bromieren benutzte ich 0,1 n Bromkaliumlösung statt der bisher gebrauchten Salzsäure.

I. Versuche mit 0,1 n Bromkaliumlösung als Flüssigkeit.

Versuch 1.

Versilberungszeit: 1 Std.

Die Rückseite der Elektrode befreite ich mit Salpetersäure, der ich Nitrit zugesetzt hatte, von Ag. Nun erst bromierte ich.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 11—13 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,275 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in 2 Min. auf — 0,699 Volt und blieb dort längere Zeit konstant. Das erste Abfallen auf — 0,686 Volt in der ersten Minute war geradlinig. Beim Verdunkeln stieg das Potential sofort zuerst fast geradlinig, dannnäherte sich die Kurve allmählich immer mehr der Richtung der Abszissenaxe, um schließlich nach ca. 46 Min. den fast konstanten Ordinatenwert — 0,227 Volt zu erreichen. Das Anfangsdunkelpotential wurde hier also überschritten.

Versuch 2.

Ein Parallelversuch zum vorigen unter den gleichen Bedingungen, nur entsilberte ich die Rückseite der Elektrode nicht.

In der ersten Minute der Belichtung fiel das Potential von — 0,169 Volt auf — 0,59 Volt. Nun bog die

Kurve erst langsam, dann rascher in die Minimallage um, die mit — 0,699 Volt erreicht war. Das Minimum selbst von — 0,70 Volt hielt sich bis zum Verdunkeln konstant. Im Dunkeln stieg die Kurve sofort zuerst geradlinig an, näherte sich nunmehr allmählich der Richtung der Abszissenaxe und erreichte nach ca. 3 Std. den Ordinatenwert — 0,364 Volt, ohne damit am Ende des Anstieges angelangt zu sein. Äußerlich nahm ich an der Elektrode keinerlei Veränderung wahr.

Versuch 3.

Versilberungszeit: 3 Std.

Die Rückseite der Elektrode entsilberte ich.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 13 Amp. in 50 cm Abstand.

Die Schicht war also sehr dick. Sie sah beim Beginn der Belichtung in der Mitte dunkelbraun aus und wurde beim Belichten gelb. Der Potentialabfall in der ersten Minute der Belichtung verlief geradlinig von — 0,065 Volt bis — 0,27 Volt. Bis — 0,385 Volt bog nun die Kurve gegen die Abszissenaxe um, d. h. der Abfall verlangsamte sich; darauf erneutes Aufsteigen auf — 0,60 Volt in 22 Min. Die Erscheinung wiederholte sich nun, während das Potential den Wert — 0,677 Volt erreichte, womit die Kurve in die Minimallage eintrat. Das Minimum lag 14 Min. später bei — 0,679 Volt und blieb 5 Min. bis zum Verdunkeln konstant. Im Dunkeln setzte sofort der Anstieg ein, der allmählich immer sanfter wurde und nach $2\frac{1}{2}$ Std. mit — 0,145 Volt fast sein Ende erreichte. Des weiteren reagierte die Schicht sofort in empfindlicher Weise auf jedes neue Belichten und Verdunkeln.

Versuch 4.

Versilberungszeit: 1 Std.

Die Rückseite der Elektrode war blankes Platin.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 12 Amp. in 50 cm Abstand.

Nach dem Bromieren war die Elektrode dunkelbraun und änderte beim Belichten ihr Potential von + 0,194 Volt nicht. Erst als sie durch erneutes Bromieren die gelbe Farbe normalen Bromsilbers angenommen hatte, reagierte sie in normaler Weise auf das Licht. Während der ersten Minute der Belichtung fiel das Potential von — 0,256 Volt auf — 0,68 Volt. Nun bog die konstruiert gedachte Kurve um und erreichte mit — 0,70 Volt in einer weiteren Minute die Minimallage, die bei — 0,708 Volt das Minimum eine Minute später enthielt. Die Verstärkung des Bogenlampenstromes auf 14 Amp. hatte nur einen Abfall des Potentials auf — 0,71 Volt in 5 Min. zur Folge, das diesen Wert 7 Min. lang beobachten ließ. Ich verdunkelte nun und stellte denselben Verlauf der Kurve des Abklingens wie bisher fest.

Zeigten schon die bisherigen Versuche allerhand Unsicherheiten wegen unruhigen Brennens der Bogenlampe, so vereitelte dies geradezu einige weitere. Es kam mir daher sehr zu statten, daß gerade zu dieser Zeit eine neue, selbstregulierende Projektionsbogenlampe[7]) im Handel erschien, die sich durch vorzügliche Konstanz der Licht- und Stromstärke auszeichnete. Mit dieser führte ich die folgenden Versuche aus, soweit ich nichts anderes bemerkt habe.

Versuch 5.

Versilberungszeit: 20 Min.

Die Rückseite der Elektrode befreite ich von Silber.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 19 cm Abstand.

Beim Belichten fiel das Potential in einer Minute von — 0,32 Volt auf — 0,72 Volt, nun bog die Kurve

[7]) Eders, Jahrb. f. 1908, S. 345, Karl Schmidt DRGM. 328180.

scharf um und fiel in der Minimallage fast geradlinig weiter auf — 0,73 Volt. Auch die Erhöhung der Stromstärke in der Bogenlampe auf 14 Amp. störte den Verlauf der Kurve nicht, die bei — 0,737 Volt ihr Minimum erreichte und allmählich auf — 0,700 Volt wieder anstieg. Im Dunkeln stieg das Potential sofort langsam an und hatte nach 15 Std. bereits das Anfangsdunkelpotential überschritten. Beim Wiederbelichten fand ich die Elektrode sehr empfindlich, sie erreichte sofort — 0,70 Volt und sah jetzt grau aus. Natriumthiosulfatlösung hinterließ einen Rückstand, der in Salpetersäure leicht löslich war.

War ich hier mit der Silbermenge der Schicht schon auf fast $\frac{1}{3}$ der des vorigen Versuchs heruntergegangen, so verminderte ich sie beim folgenden noch auf die Hälfte der letzten.

Versuch 6.

Versilberungszeit: 10 Min.

Die übrigen Vorbedingungen entsprachen dem vorigen Versuch.

Beim Belichten fiel das Potential von — 0,415 Volt auf — 0,72 Volt in der ersten Minute und blieb 5 Min. konstant, obwohl ich den Betriebsstrom der Bogenlampe auf 12 Amp. erhöhte. Erst dessen Verstärkung auf 16 Amp. brachte das Potential in der nächsten Minute auf — 0,724 Volt. Nun stieg es in fast geradlinigem Verlauf bis — 0,69 Volt. Beim Verdunkeln trat sofort ein steilerer Anstieg ein, der allmählich sanfter wurde, und nach 15 Std. hatte das Potential unter Erreichung von — 0,11 Volt das Anfangsdunkelpotential überschritten.

Versuche 7 und 8.

Diese beiden Versuche waren speziell der Frage gewidmet, in welcher Beziehung Lichtstärke und Potentialverlauf zu einander stehen. Die wesentlichen Daten gibt folgende Tabelle:

	Vers. 7.	Vers. 8.
Versilberungszeit:	1 Std.	1 Std.
Anfangsdunkelpotential:	— 0,23 Volt	— 0,25 Volt
Lichtquelle: Bogenlampe mit 10—11 Amp. im Abstand von	250 cm	125 cm
Potential nach der ersten Min.	— 0,417 Volt	— 0,58 Volt
Potential nach weiteren 2 Min.	—	— 0,667 Volt
Potential nach weiteren 4 Min.	— 0,585 Volt	—

Es kann also von einer einfachen Beziehung zwischen Lichtstärke und Potentialverlauf bei so hohen Lichtintensitäten nicht die Rede sein. Vielmehr eilt das Potential seinem Minimum zu, in dessen Nähe — der Minimallage — die ohnedies geringe Potentialänderung unter den gegebenen Bedingungen ohne Rücksicht auf die Lichtstärke erfolgt. Ich habe schon bei den vorangehenden Versuchen darauf hingewiesen. Man könnte hier einwenden, daß sich zwei Schichten, wie die verwendeten, im Licht unter den gegebenen Bedingungen nicht gleichartig verhalten, daß es vielmehr richtiger gewesen wäre, dieselbe Schicht mit verschiedenen Lichtstärken zu behandeln. Ein Blick auf die Kurven, die ich der Beschreibung der beiden folgenden Versuche beigegeben habe, zeigt aber, daß der Teil des Potentialverlaufs, der für eine vergleichende Betrachtung in Frage käme, zu kurz ist, um einen Wechsel der Lichtstärke zu erlauben. Es blieb mir also nur der gewählte Weg offen.

Zu Versuch 7 habe ich dann noch zu bemerken, daß eine 5 Min. dauernde Einwirkung zerstreuten Tageslichts das Potential von — 0,23 Volt auf — 0,243 Volt sinken ließ und daher gegenüber den Änderungen durch Belichtung mit der Bogenlampe vernachlässigt werden darf. Ferner behandelte ich die Schicht bei diesem Versuch nach Beendigung der Belichtung im Dunkeln mit verdünntem Brenzkatechinentwickler und maß nach gutem Auswaschen ein Potential von + 0,189 Volt bis + 0,185 Volt in 0,1 n Bromkaliumlösung. Die geringe Abweichung vom Poten-

tial metallischen Silbers in dieser Lösung, + 0,18 Volt, erkläre ich mit der Polarisation der Elektrode durch den stark reduzierenden Entwickler und schließe daher, daß hier metallisches Silber entstanden war.

Versuche 9 und 10.

Durch diese beiden Versuche wollte ich feststellen, welchen Einfluß die metallische, unbelichtete Rückseite der Elektrode auf den Potentialverlauf hat.

Versilberungszeit: 10 Min.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10—11 Amp. in 19 cm Abstand. Die silberfreie Rückseite der Elektrode ist mit Siegellack isoliert.

Wie aus dem nebenstehenden Kurvenbild zu ersehen ist, war bei beiden Versuchen der Potentialabfall im Anfang steil, und auch das erreichte Minimum stimmte nahezu überein (Differenz: 0,011 Volt), die Anfangsdunkelpotentiale unterschieden sich dagegen um 0,08 Volt. Aus der Abbildung erkennt man ferner, daß die beiden Kurven fast parallel verlaufen und sich lediglich durch die Länge der Minimallage unterscheiden. Die Kurve von Versuch 10 ist so gezeichnet, daß der Anfangspunkt des Koordinatensystems um + 10 mm auf beiden Axen gegenüber dem für die andere Kurve verschoben ist. Folgende kleine Tabelle enthält die Hauptwerte beider Versuche:

Vers.-Nr.	Anfangs-dunkel-potential	Eintritt in die Minimal-lage	nach Minuten	Minimum	nach Minuten	Anstieg im Dunkeln bis	nach: Zeit
9	— 0,136	— 0,723	2	— 0,729	20	— 0,16	5 Stunden
10	— 0 215	— 0,715	1	— 0 718	1	— 0,178	50½ Std.

Die Kurven unterscheiden sich nicht von denen der anderen Bromsilberversuche, daher kann ich in diesem Falle keinen Einfluß der metallischen, unbelichteten Rückseite der Elektrode auf den Potentialverlauf feststellen.

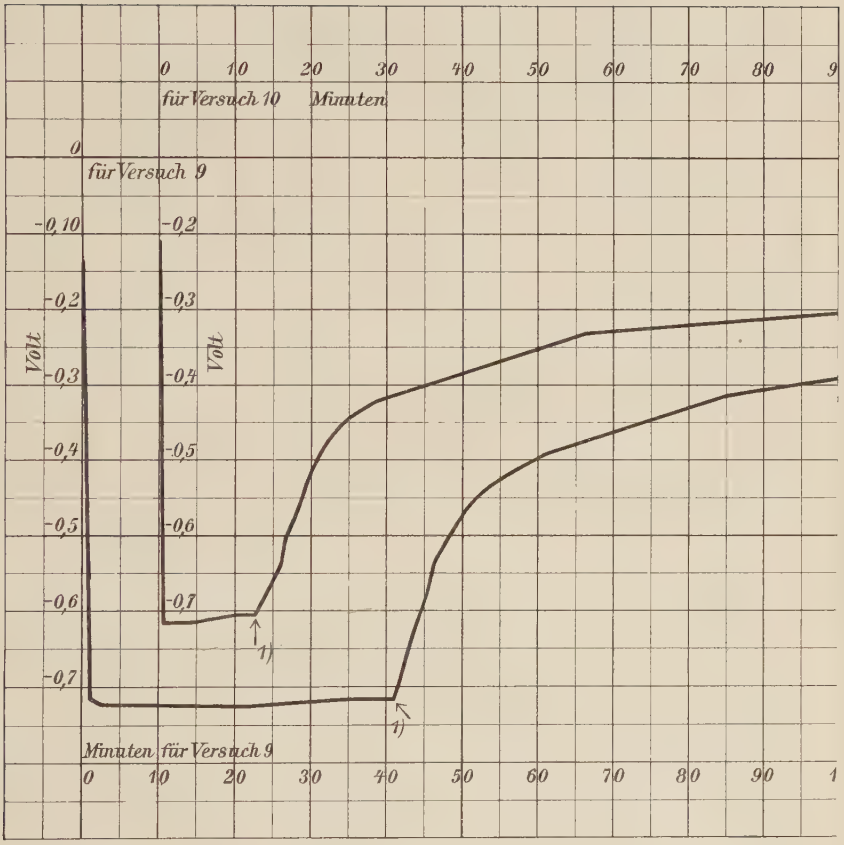
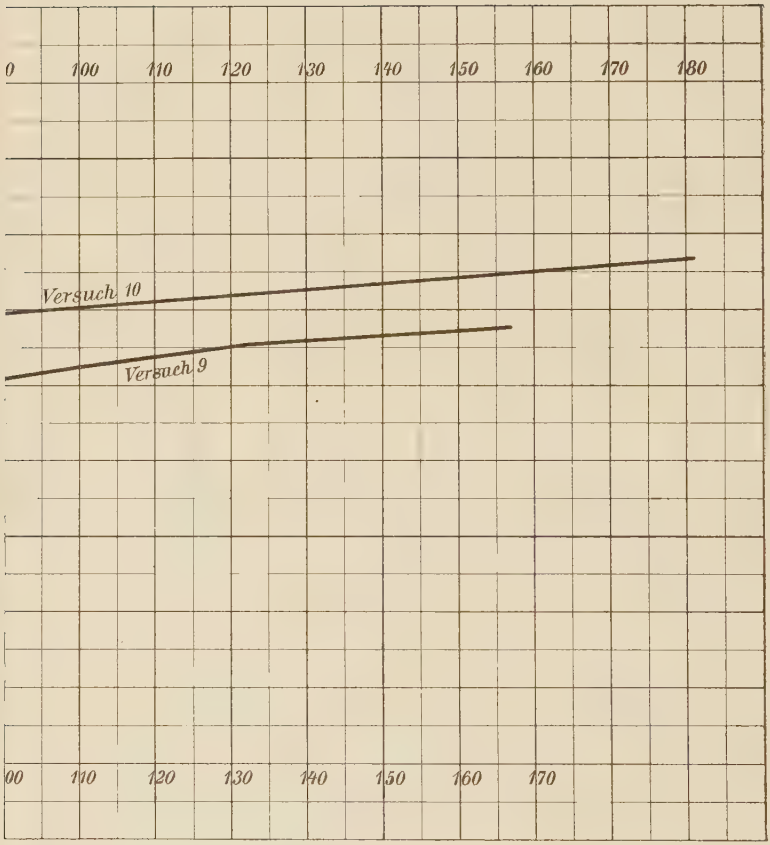


Fig. 3. Kurven der Versuche 9 und 10. B

[1]) Verdunkeln.

Zu Seite 26.



elichtung und Abklingen im Dunkeln.

Wenn ich jetzt nach der Einzelbeschreibung die Ergebnisse aus den 10 Versuchen der Belichtung von Bromsilber in 0,1 n Bromkaliumlösung nochmal überblicke, so kann ich folgendes feststellen. Zweifellos verhält sich unter den überall angegebenen Versuchsbedingungen Bromsilber anders als Chlorsilber. Schon die Tatsache, daß Bromsilber immer in gleicher Farbe auftrat, während Chlorsilber alle Abstufungen zwischen weiß und violettrot zeigte, ließ erkennen, daß Bromsilber einfachere Zersetzungsverhältnisse zeigen würde als Chlorsilber. Die folgende tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Potentialwerte von Versuch 1 bis 10 wird diese Erwartung bestätigen, besonders beim Vergleich mit der Tabelle auf S. 19. (Siehe S. 28.)

Man sieht allerdings, daß die Anfangsdunkelpotentiale noch bedeutend von einander abwichen. Je mehr aber das Potential dem Minimum nahe kam, um so mehr wurden die Werte einander ähnlich. Der Potentialabfall beim ersten Belichten war steiler als beim Chlorsilber. Eine Ausnahme machte nur Versuch 3, bei dem die Schicht sehr dick war. Es ist also offenbar nur im Licht und ganz besonders beim Minimum des Potential scharf definiert, während es im Dunkeln vor der Belichtung von unkontrollierbaren Umständen abhängt.

Ob sich in der Tat das Bromsilber beim Belichten anfangs anders verhält als das Chlorsilber, vor allem, ob nicht auch beim Bromsilber sich zwei Phasen im Anfang der Belichtung unterscheiden lassen, kann aus den bisherigen Versuchen nicht geschlossen werden. Vielleicht ist die Lichtstärke zu groß gewesen und hat so den ersten Potentialabfall zu stark beschleunigt, als daß ich Einzelheiten hätte beobachten können. Daher wäre es interessant, zu sehen, ob bei geringeren Lichtintensitäten der erwähnte Knickpunkt im ersten Abfall der Potentialkurve beim Bromsilber vielleicht auch auftritt. Zu dem Ende

stellte ich eine Reihe Versuche mit einem Auerbrenner als Lichtquelle an.

Versuch №	Anfangs dunkelpotential	Eintritt in die Minimallage	nach Minuten	Minimum	nach Minuten	Abklingen bis	nach: Zeit	Bemerkungen
1	—0,275	—0,686	1	—0,699	1	—0,227	46 Std.	Versilberzeit: 1 Std. Rücks. entsilb.
2	—0,169	—0,692	4	—0,700	8	—0,364	3 Std.	Versilberzeit: 1 Std. Rücks. nicht entsilb.
3	—0,065	—0,665	42	—0,679	31	—0,145	2¼ Std.	Versilberzeit: 3 Std. Rücks. entsilb.
4	—0,265	—0,70	2	—0,710	6	—0,44	68 Min.	Versilberzeit: 1 Std. Minimum bei Bogl. m. 14 A. in 50 cm Abst.
5	—0,32	—0,72	1	—0,737	7	—0,12	15 Std.	Versilberzeit: 20 Min. Minimum bei Bogl. m. 14 A. in 19 cm Abst.
6	—0,415	—0,72	1	—0,724	6	—0,11	15 Std.	Versilberzeit: 10 Min. Minimum: bei 16 A. 19 cm Abst.
7	—0,23	—	—	—0,702	16	—0,407	1 Std.	Versilberzeit: 1 Std. Rücks. entsilb. Bogl.: 10—11 A. in 250, 200 u. 50 cm.
8	—0,25	—0,63	5	—0,688	8	—0,377	1 Std.	Versilberzeit: 1 Std. Rücks. entsilb. Bogl.: 10—11 A. in 125 cm.
9	—0,136	—0,723	2	—0,729	20	—0,16	5 Std.	Versilberzeit: 10 Min. Bogl.: 10—11 A. in 19 cm.
10	—0,215	—0,715	1	—0,718	1	—0,178	50½ Std.	Rücks. m. Siegellack isoliert.

Versuch 11.

Versilberungszeit: 1 Std.

Die Rückseite der Elektrode ist von Silber befreit.

Lichtquelle: Auerbrenner (zirka 90 HK) in 50 cm Abstand.

In der Tat konnte ich hier, wenn auch sehr undeutlich, beim Entwerfen einer Kurve einen Knickpunkt im ersten Abfall feststellen (bei 0,00 Volt nach 1 Min. Belichtung). Das Anfangsdunkelpotential betrug + 0,058 Volt. Beim Belichten war mit — 0,284 Volt nach 30 Min. das Minimum noch nicht erreicht, immerhin hatte der Versuch seinen Zweck erfüllt, und ich unterbrach daher die Belichtung. 15 Std. später im Dunkeln maß ich als Potential + 0,029 Volt, der Anfangswert war also noch nicht wieder erreicht.

Versuch 12.

Die Vorbedingungen entsprachen genau denen des vorigen Versuchs.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,159 Volt. Einen Knickpunkt konnte ich im Anfangsteil der Potentialkurve nicht wahrnehmen. Vielmehr war diese einem Viertelkreis ähnlich, bis sie bei — 0,406 Volt nach $28\frac{1}{2}$ Min. in die Minimallage überging. Diese enthielt bei — 0,42 Volt 60 Min. später das Minimum, das 20 Min. bis zum Verdunkeln konstant blieb. Im Dunkeln stieg das Potential erst rasch, dann immer langsamer an und erreichte nach 16 Std. — 0,186 Volt, also nicht mehr den Anfangswert.

Versuch 13.

Die Vorbedingungen entsprachen denen von Versuch 1, nur isolierte ich die Rückseite der Elektrode.

Das Bild des Potentialabfalles beim Belichten war hier ein ganz anderes als bisher. Vom Anfangsdunkelpotential — 0,004 Volt sank das Potential allmählich immer langsamer auf — 0,427 Volt in 172 Min. und blieb dort 27 Min. unverändert. Im Dunkeln stieg dann das Potential ebenso langsam bis —0,038 Volt in $3\frac{1}{4}$ Std. Gegen Erschütterungen zeigte sich die Elektrode empfindlich.

Versuch 14.

Versilberungszeit: 1 Std.

Die Rückseite der Elektrode entsilberte ich.

Lichtquelle: Auerbrenner in 19 cm Abstand.

Die konstruiert gedachte Kurve des Potentialverlaufs bot folgendes Bild. Vom Anfangsdunkelpotential — 0,275 Volt fiel sie fast geradlinig in 4 Min. auf — 0,620 Volt, bog dann mit — 0,656 Volt nach 8 Min. in die Minimallage ein, erreichte 15 Min. später mit — 0,664 Volt das Minimum und blieb dort 32 Min. lang, um im Dunkeln innerhalb 11 Min. fast geradlinig auf — 0,473 Volt anzusteigen und mit einem Knick in das weniger steile Abklingen auf 0,342 Volt innerhalb $\frac{5}{1}$ Std. überzugehen. Darauf brach ich den Versuch ab. Der beschriebene Potentialversuch entsprach dem bei Bogenlicht erhaltenen ziemlich gut, jedenfalls mehr als die Kurven der vorhergehenden Versuche mit Gasglühlicht.

Die eben beschriebenen Versuche 11—14 zeigten in der Tat den Einfluß der Lichtstärke deutlich. Da nur ein einziges Mal und obendrein sehr undeutlich die Belichtungskurve einen ähnlichen Verlauf hatte wie beim Chlorsilber, so kann ich nicht annehmen, daß die Zersetzung des Bromsilbers im Licht ebenfalls in zwei Phasen verläuft, vielmehr scheint sie stetig vor sich zu gehen. Jedenfalls ist Bromsilber im Lichte weit leichter zersetzbar als Chlorsilber, da schon die im Vergleich zur Bogenlampe etwa 7 mal so kleine Lichtstärke des Auerstrumpfes die geschilderten bedeutenden Wirkungen hervorbringt. Bemerkenswert scheint mir die Beobachtung bei Versuch 13, daß die Elektrode gegen Erschütterungen empfindlich war. In diesem Falle scheint die Zusammensetzung der Flüssigkeit an der Elektrode verändert gewesen zu sein, und einer solchen Veränderung könnte ich durch gegenseitige Bewegung von Lösung und Elektrode entgegenarbeiten. Ließe ich demnach die Flüssigkeit dauernd an der Elek-

trode vorbeiströmen, so schüfe ich solche Verhältnisse und hätte obendrein den Vorteil, die Veränderung der Flüssigkeit im Ablauf des Elektrodengefäßes durch Potentialmessung oder chemische Reaktionen verfolgen zu können. Daraus ergäbe sich dann aber sofort eine Ausdehnung der Untersuchungen auf halogenfreie Lösungen verschiedenster Beschaffenheit, wie ich das in der Einleitung auf S. 7 schon angegeben habe.

Den Untersuchungen einer Bromsilberschicht in strömender Lösung

waren die folgenden Versuche gewidmet. Zuerst aber muß ich die Apparatur zur Messung der Potentialänderungen in der lichtempfindlichen Elektrode beim Belichten unter diesen Verhältnissen beschreiben.

Diese Apparatur mußte es möglich machen, während der Belichtung und auch im Dunkeln die verwendete Lösung an der lichtempfindlichen Elektrode vorüberzuführen, und zwar mit konstanter regulierbarer Geschwindigkeit. Außerdem war es notwendig, das Ansatzrohr der Normalelektrode in Flüssigkeitskontakt mit der strömenden Lösung zu bringen und diese selbst so aufzufangen, daß ich sie durch Potentialmessung oder auch chemisch im Ablauf näher untersuchen konnte. Um nun die Rückseite der lichtempfindlichen Elektrode ganz außer Wirkung zu setzen, mußte diese Elektrode die eine Wand der Belichtungsküvette bilden. Daraus aber ergab sich die Notwendigkeit, die Versilberung auch in dieser Küvette vorzunehmen. All diesen Erfordernissen wurde ich durch die folgende Apparatur gerecht.

Die Belichtungsküvette war ein Zylinderstück aus Glas von 11 bis 12 mm Höhe und 36 mm lichtem Durchmesser. Auf die sorgfältig eben geschliffenen Ränder des Zylinderstücks preßte ich mit Kautschukdichtung einerseits die Platinelektrode, andererseits eine dünne runde

Glasscheibe auf und verwendete zur Erzielung optischen Kontakts eine Lösung von Kautschuk in Benzin als Bindemittel. Als Zu- und Ableitung der Lösung dienten zwei Glasröhren von 2 mm lichtem Durchmesser, die in die Wand des Zylinderstücks, einander gegenüber, radial eingeschmolzen waren. Das Ganze setzte ich in eine Messingfassung ein, mit der ich die Platinelektrode in metallischen Kontakt brachte, und die mit Hülfe eines Schraubenringes die sämtlichen Teile zusammenpreßte. Diesen Apparat befestigte ich auf einem Glasstab in der Wand eines lichtdichten Kastens aus Holz, der eine verschließbare Öffnung zum Belichten hatte, und dessen eine Wand ich abnehmbar eingerichtet hatte, um die Apparatur leicht zugänglich zu machen. Die Zuleitung der Lösung geschah durch das untere Rohr der Küvette, der Ablauf durch das obere. Beide Leitungen gabelte ich durch Anbringung von T-röhren. Der seitliche Schenkel des Zuleitungs-T-rohres war mit Schlauch und Federquetschhahn verschlossen und diente zur raschen und vollständigen Entleerung der Küvette (z. B. beim Wässern der Schicht). Die Ableitung enthielt zwei T-röhren. Die erste diente der Einführung des Zuleitungsdrahtes zur Silberelektrode, die beim Versilbern Anode, beim Bromieren Kathode war. In der Küvette hatte ich nämlich einen Silberblechstreifen mit Zuleitungsdraht so an der Zylinderwand angebracht, daß er den Zutritt des Lichtes zur lichtempfindlichen Schicht nicht störte. Das zweite T-rohr, das ich an das erste ansetzte, machte es möglich, das Ansatzrohr der Normalelektrode in die strömende Lösung einzutauchen. Diese beiden Rohrleitungen sowie die beiden Drähte von der Silberelektrode und dem Messinggehäuse führte ich lichtdicht durch die Wand des Holzkastens. Selbstverständlich war die Silberelektrode von dem Platinblech elektrisch isoliert. Um nun endlich noch ein konstantes Niveau und damit konstanten Druck und konstante Geschwindigkeit der zulaufenden Flüssigkeit zu erhalten, setzte ich auf

das Zuleitungsrohr mit Schlauch und Schraubenquetschhahn einen Trichter, in den das schief abgeschliffene Auslaufrohr einer umgestülpten Kochflasche hineinragte. Das Ganze stützte ich natürlich in geeigneter Weise. — Der Inhalt dieser Küvette mit Zu- und Ableitung betrug 21 ccm. Da nun meist 15 Tropfen pro Minute durchflossen und 60 Tropfen gleich 11 ccm waren, so war der Inhalt der Küvette in 7 Minuten ausgewechselt. Alle Änderungen der Lösung mußten sich also spätestens nach dieser Zeit erkennen lassen.

Mit dieser Apparatur führte ich sämtliche folgenden Versuche aus. Wo ich eine Änderung vornahm, habe ich es besonders vermerkt.

Meine Arbeitsweise mit dieser Apparatur war folgende. Die Küvette füllte ich mit der bereits S. 8 angegebenen Versilberungslösung, legte an die Silberelektrode den positiven, an das Platinblech den negativen Pol der S. 8 beschriebenen Anordnung an und versilberte so wie bisher nach Zeit. Nach Stromunterbrechung entleerte ich nun rasch die Küvette durch den Seitenschenkel des Zuleitungs-T-rohres, füllte sie durch den Trichter mit Wasser, entleerte sie wieder und ließ schließlich, nach mehrmaliger Wiederholung der raschen Wässerung, 3—5 Liter Wasser durchlaufen. Darauf füllte ich 0,1 n Bromkaliumlösung ein, machte die Platinelektrode zur Anode, das Silberblech zur Kathode und bromierte nun so lange, bis bei einer Probenahme die ablaufende Flüssigkeit deutlich nach Brom roch. Jetzt wässerte ich wieder nach Stromunterbrechung in der beschriebenen Weise. Endlich füllte ich die zu verwendende Lösung ein, ließ sie in langsamem Strome — 15 Tropfen pro Minute — durchfließen, stellte in beschriebener Weise die Flüssigkeitsverbindung mit der Normalelektrode her und maß die Potentialdifferenz zwischen dieser und der lichtempfindlichen Elektrode bis zur Konstanz im Dunkeln. Belichtung

und Potentialmessung führte ich in bekannter Weise aus. Alle weiteren Einzelheiten gebe ich bei der

Beschreibung der einzelnen Versuche

an.

1. Versuche mit 0,1 n Bromkaliumlösung, Nr. 15 bis 19.

Versuch 15.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Auerbrenner in 19 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential bei ruhender Lösung betrug — 0,058 Volt. Beim Belichten fiel das Potential rasch in den ersten 2 Minuten auf —0,26 Volt. Jetzt erst ließ ich die 0,1 n Bromkaliumlösung mit einer Geschwindigkeit von 60 Tropfen (je 0,05 ccm) pro Minute durch den Apparat fließen. An der nebenstehenden Kurve konnte ich innerhalb der nächsten 4 Minuten keine Änderung der Richtung wahrnehmen. Dann aber bog sie bei — 0,38 Volt um und verlief die nächsten 11 Minuten geradlinig bis —0,49 Volt. Rasches Entleeren und Füllen der Küvette kann man bei 1. an der Kurve ablesen, und zwar erst 2 Minuten danach (— 0,498 Volt). Darauf nahm der Potentialverlauf in den nächsten 8 Minuten die ursprüngliche Richtung wieder an, und die Kurve bog in stetigem Verlaufe bei — 0,61 Volt nach 34 Minuten in die Minimallage ein, in der sie nach mannigfachen Schwankungen (bis — 0,596 Volt) das Minimum bei — 0,62 Volt erreichte. Diese Schwankungen waren durch Wechsel der Durchlaufsgeschwindigkeit der Lösung hervorgerufen und bewegten sich, wie man sieht, nur in den engen Grenzen von 0,024 Volt, entsprachen also weitaus nicht dem, was man hätte erwarten sollen. Noch geringer waren die Änderungen des Potentials durch Wechsel der Durchlaufgeschwindigkeit im Dunkeln, ja in der Kurve war überhaupt nur eine einzige erkennbar, die dem Entleeren und Neufüllen der Küvette entsprach.

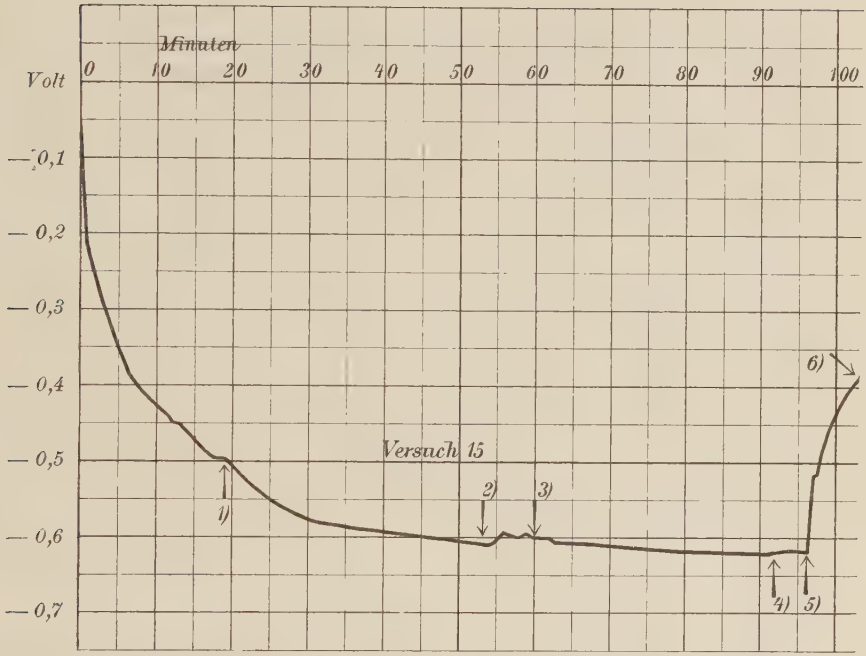
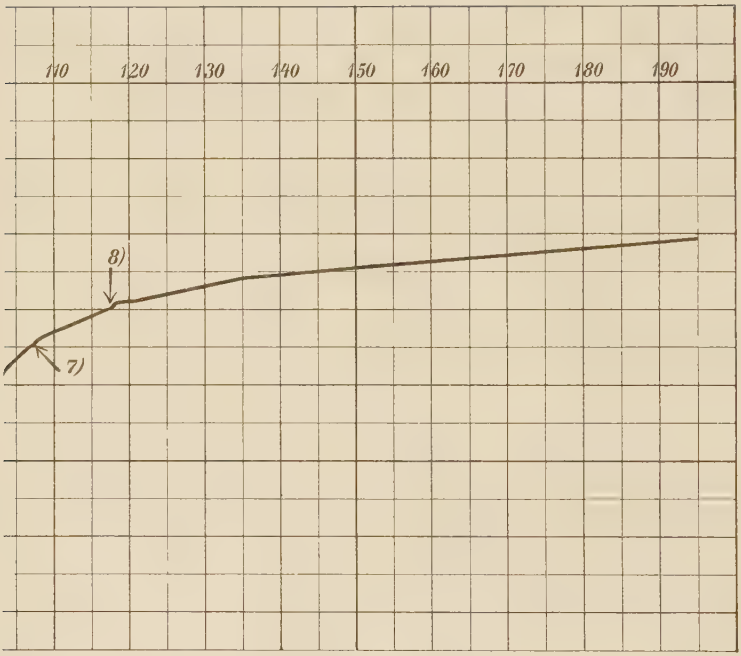


Fig. 4. Kurve zu Versuch 15. Beli

1) Küvette entleert und neu gefüllt.
2) Durchlaufen der Lösung beschleunigt.
3) „ „ „ steht still.
4) „ „ „ schnell.



:hten und Abklingen im Dunkeln.

5) Durchlaufen der Lösung steht still, Verdunkeln.
6) „ „ „ schnell.
7) „ „ „ steht still.
8) Küvette entleert und neu gefüllt.

Es taucht daher sofort wieder die Frage nach der Natur der Belichtungsprodukte auf. Wenn lediglich Brom in Frage käme und die Schicht sich dagegen indifferent verhielte, so müßte zweifellos durch rasches Entleeren und Neufüllen der Küvette das Potential rasch bedeutend geändert werden, denn die Flüssigkeit nähme ja den Potentialbildner rasch weg. Das ist nun aber nicht der Fall, vielmehr wird anscheinend unter dem Zwange der Belichtung, wie ich schon früher (S. 19/20) ausführte, das potentialbildende Belichtungsprodukt durch die Schicht hindurch an das Platin getrieben. Ausgeschlossen wäre ferner auch die Bildung eines Perbromides nicht, wie es Homolka[8]) annimmt. Ein solches wäre freilich in seiner potentialbildenden Wirkung von der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung unabhängig. Immerhin konnte ich einen einzigen Versuch nicht als beweisend ansehen und stellte daher weitere an.

Versuch 16.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Um den Einfluß der Konzentration der Lösung auf das Potential kennen zu lernen, verwendete ich nacheinander im Dunkeln 0,1 n, 1,0 n und kalt gesättigte Bromkaliumlösung. Dabei ergab sich folgendes:

Anfangspotential		Konstantes Pot.	Bemerkungen.
0,1 n	−0,03 Volt	−0,14 Volt	
1,0 n	−0,12 Volt	−0,134 Volt	
gesätt.	−0,125 Volt	(−0,107 Volt)	letzt. Wert nicht konstant.

In der gesättigten Lösung bildeten sich offenbar komplexe Salze von Bromkalium und Bromsilber, denn beim Auswaschen mit 0,1 n Bromkaliumlösung lief eine

[8]) Phot. Korr. 1907, Bd. 94, S. 117.

milchige Flüssigkeit ab. Jetzt erreichte das Potential in 0,1 n Bromkaliumlösung den Wert —0,15 Volt und stellte

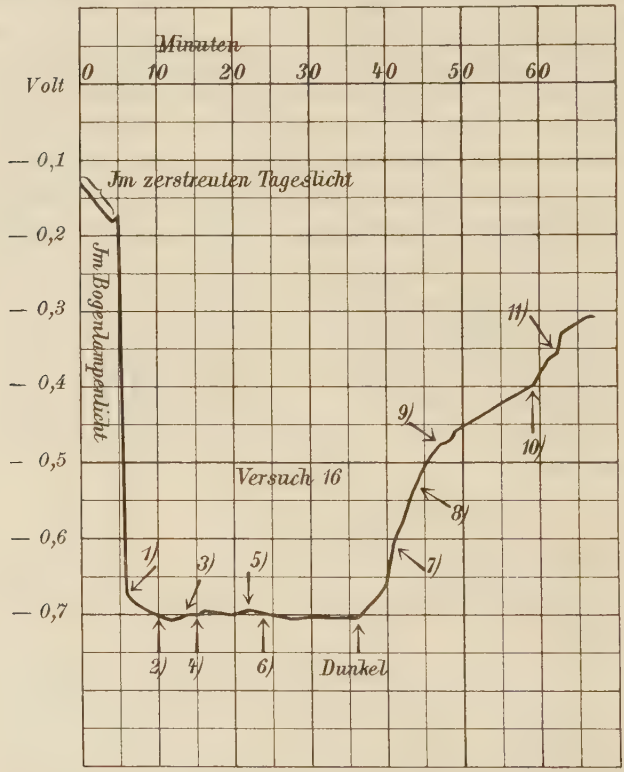


Fig. 5. Kurve zu Versuch 16: Belichtung und Abklingen im Dunkeln.

1) Durchlaufen der Lösung verstärkt.
2) „ „ „ unterbrochen.
3) „ „ „ möglichst schnell.
4) „ „ „ schnell, Küvette entleert und neu gefüllt.
5) „ „ „ beschleunigt.
6) „ „ „ verlangsamt: 2 Tropfen pro Sekunde.
7) „ „ „ steht still.
8) „ „ „ möglichst schnell.
9) „ „ „ steht still.
10) Entleeren der Küvette und Einfüllen von 0,1 n Kaliumnitratlösung.
11) Neuerdings Verwendung von 0,1 n Bromkaliumlösung.

sich konstant ein bei — 0,127 Volt. Die Konzentration der Bromkaliumlösung ist also zweifellos von Einfluß auf das Potential, wenn auch nicht von bedeutendem.

Vier Minuten Belichtung mit zerstreutem Tageslicht ergaben einen Potentialabfall bis — 0,18 Volt, auf den im Dunkeln deutliches Ansteigen folgte. Diese Änderungen verschwinden aber gegenüber denen beim Belichten mit der Bogenlampe, ich lasse sie daher unberücksichtigt.

Beim Belichten mit der Bogenlampe (s. Kurve) fiel das Potential bei einer Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung von 60 Tropfen pro Minute bis — 0,67 Volt in der ersten Minute. Der Übergang in die Minimallage dauerte 6 Min. und endete mit — 0,705 Volt, dem Minimum. Infolge weitgehender Veränderungen in der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung schwankte jetzt das Potential zwischen — 0,703 Volt und — 0,694 Volt. Der Versuch bestätigte mir also die Ergebnisse des vorigen. Im Dunkeln stieg das Potential zuerst rasch, allmählich dann immer langsamer. Die Einführung von 0,1 n Kaliumnitratlösung ergab steileres Ansteigen des Potentials. Die Kurve ging aber mit Einführung der 0,1 n Bromkaliumlösung in ihre ursprüngliche Richtung zurück.

Versuch 17.

Die Vorbedingungen waren dieselben wie bei Versuch 15.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,08 Volt. Beim Belichten wurde in normalem Potentialverlauf in 50 Min. das Minimum mit — 0,657 Volt erreicht, worauf das Potential im Licht in der Minimallage bis — 0,643 Volt innerhalb 22 Min. stieg. Der Anstieg im Dunkeln zeigte nichts Bemerkenswertes, auch erwies sich die Schicht als unempfindlich gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit, selbst das völlige Entleeren und Neufüllen der Küvette war an den Potentialen nicht erkennbar.

Schließlich behandelte ich die Schicht mit Natriumthiosulfatlösung im Dunkeln, füllte nach kurzem Wässern die Küvette wieder mit 0,1 n Bromkaliumlösung und maß + 0,08 Volt; es war also kein metallisches Silber vorhanden.

Nachdem nunmehr eine Veränderung der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung ohne Einfluß auf den Potentialverlauf geblieben war, lag es nahe zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Flüssigkeit während der Belichtung ihre Zusammensetzung änderte. Zu diesem Zwecke schien mir die Potentialmessung am blanken Platin geeignet. Ich fing also die ablaufende Lösung in einem Überlaufgefäß aus Glas auf, in das eine blanke Platinelektrode und das Ansatzrohr einer Normalelektrode eintauchten. Die aus der Küvette auslaufende Flüssigkeit ließ ich natürlich unmittelbar auf das Platinblech wirken.

Versuch 18.

Vorbedingungen siehe Versuch 16.

Es ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß die lichtempfindliche Elektrode das Potential — 0,154 Volt im Dunkeln als Anfangspotential zeigte, während das blanke Platinblech im Ablauf — 0,178 Volt hatte. Beim Belichten fiel in 1 Min. das Potential der lichtempfindlichen Elektrode auf — 0,66 Volt, das der Elektrode im Ablauf stieg auf — 0,168 Volt in 5 Min., innerhalb deren ich in der Küvette — 0,72 Volt maß. Der letzte Wert bedeutete den Eintritt in die Minimallage, in der ich 15 Min. später beim — 0,728 Volt das Minimum fand. Gleichzeitig fiel das Ablaufpotential wieder auf —0,17 Volt und über das Verdunkeln hinaus auf — 0,188 Volt in weiteren 11 Min., worauf sanftes Ansteigen erfolgte.

Dieses Verhalten der beiden Potentiale zueinander war sehr merkwürdig und nicht recht erklärbar. Während die lichtempfindliche Elektrode ein ausgesprochenes Oxy-

dationspotential zeigte, also aller Wahrscheinlichkeit nach an die Flüssigkeit oxydierende Substanz abgeben sollte, fand ich, daß das Ablaufpotential positiver wurde, also der Ablauf eine Verminderung der oxydierenden Eigenschaften aufwies.

Der folgende Versuch diente als Kontrolle.

Versuch 19.

Versilberungszeit: $\frac{5}{4}$ Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug + 0,154 Volt. Trotz dieser bedeutenden Abweichung von den bisherigen Werten verhielt sich die Elektrode beim Belichten normal. Nach 3 Min. trat die Potentialkurve mit — 0,705 Volt in die Minimallage ein, die 17 Min. später bei — 0,738 Volt das Minimum enthielt. Im Ablauf blieb das Potential konstant auf — 0,115 Volt.

Im Dunkeln hatte die Elektrode + 0,195 Volt erreicht, und ich schritt nun zur zweiten Belichtung. Das Ergebnis war eine Kurve, die der der ersten Belichtung parallel lief. Das Minimum lag bei — 0,733 Volt 29 Min. nach Beginn der Belichtung. Im Ablauf zeigten sich deutliche Veränderungen. Während er im Anfang — 0,115 Volt gezeigt hatte, änderte er plötzlich sein Potential auf — 0,132 Volt in dem Augenblick, wo die Potentialkurve der lichtempfindlichen Elektrode in die Minimallage einbog. Bis zum Minimum fiel das Ablaufpotential noch auf — 0,139 Volt.

Halte ich vorläufig fest, es sei Brom, das durch das Licht aus dem Bromsilber abgespalten wird, so kann das hier gewonnene Ergebnis doch nur heißen, daß während der Minimallage Brom an die Flüssigkeit abgegeben wird. Für dieses Verhalten genügt vielleicht folgende Erklärung. Zur Ausbildung des Oxydationspotentials

wird eine gewisse Menge Brom verbraucht, zur Erhaltung des Potentials wird weniger verbraucht, das Licht scheidet aber immer annähernd gleich viel ab, folglich muß der Überschuß in die Flüssigkeit gehen. Mit anderen Worten: ehe Brom in die Flüssigkeit gelangen kann, muß die Schicht erst damit gesättigt sein. Nun wird verständlich, warum die Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung fast ohne Einfluß auf den Potentialverlauf blieb. Die potentialbildenden Vorgänge gehen nämlich ganz und gar in der Schicht vor sich, und wirken erst dann auf die Flüssigkeit ein, wenn in der Schicht keine Konzentrationszunahme des Potentialbildners mehr möglich ist. Trotzdem muß die Lösung von Einfluß auf die Lage des Potentialminimums sein sowie auf die Geschwindigkeit, mit der es erreicht wird, denn die Schicht ist ja mit der Lösung durchtränkt. Es wäre also von Interesse zu sehen, wie sich die Potentialkurve gestalten würde, wenn ich solche Lösungen anwendete, die frei von Bromionen und im übrigen gegen Bromsilber indifferent wären, also lediglich als Lösungsmittel für abgeschiedenes Brom dienten. Voraussichtlich würde das Potentialminimum tiefer liegen und schneller erreicht werden als bisher, da der Widerstand wegfiele, den die Bromionen des Bromkaliums der Abspaltung von Brom aus dem Bromsilber entgegensetzten. Ich gehe also nun

2) zur Anwendung halogenfreier Lösungen

über. Es sei aber vorher noch die Einrichtung beschrieben, mit der ich die Strommessung beim Versilbern und beim Bromieren verfeinerte. Es ist klar, daß die Seite 8 beschriebene, bisher verwendete Meßeinrichtung kleine Änderungen der Stromstärke nicht mehr ablesen ließ, und das wäre natürlich wichtig, da nur so die Vorgänge beim Bromieren verfolgt werden könnten. Ich benutzte daher ein feines Drehspulengalvanometer mit Spiegelablesung, dessen Empfindlichkeit ca. $1{,}6 \times 10^{-9}$ Amp. für 1 mm Ausschlag war. Zu dem Zweck traf ich folgende Anordnung: An die

Stelle des Voltmeters von 175 Ohm Eigenwiderstand und der parallel dazu geschalteten 50 Ohm fügte ich 37 Ohm (genau wären es 39 Ohm) in den Stromkreis ein. Ferner ordnete ich in demselben Stromkreis einen Nickelinwiderstand von 0,1 Ohm zwischen Klemmschrauben an, an die ich nun das Galvanometer von ca. 10000 Ohm Gesamtwiderstand anschloß. Die Eichung dieser Anordnung mit dem Silbervoltameter ergab, daß einem Ausschlage des Galvanometers von 57 mm eine Stromstärke von 0,01 Amp. entsprach.

Mit dieser Meßeinrichtung verfolgte ich die Vorgänge beim Bromieren, indem ich bei konstanter Spannung der Stromquelle (1 Akk) die Änderungen im Ausschlage des Galvanometers beobachtete. Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich die Ergebnisse dieser Beobachtungen hier gleich zusammen abhandeln, obgleich ich sie bei den einzelnen Versuchen gewonnen habe.

Das Bromieren der Silberschicht nahm ich jetzt meist in strömender 0,1 n Bromkaliumlösung vor, weil dadurch die Bildung von Hypobromit am leichtesten zu verhindern war. Betrachten wir zuerst die Bromierung einer dünnen Schicht, z. B. der von Versuch 24. Die Versilberungszeit betrug 90 Sek. Im Augenblicke des Stromschlusses zeigte das Galvanometer 75 mm Ausschlag, $\frac{1}{4}$ Min. später 72 mm, nach einer weiteren $\frac{1}{4}$ Min. 70 mm, der in der nächsten halben Minute aber auf 10 mm herabging und im Laufe von $3\frac{1}{2}$ Min. 7 mm erreichte. Eine aus diesen Zahlen konstruierte Kurve mag hier Platz finden. Auf der Abszissenaxe bedeutet 1 mm Länge 1 Min., als Ordinaten sind die Millimeter Galvanometerausschlag als Millimeter aufgetragen. Vgl. Fig. 6, S. 48. Dieses Bild ist typisch für die Bromierung dünner Schichten und entspricht im wesentlichen den Versuchen Nr. 39 bis 44 u. 47 bis 58. Immerhin zeigten auch diese Versuche Unterschiede voneinander. So war z. B. die Kurve der Bromierung bei einer dickeren Silberschicht (10 Min. Versilberungszeit) selbstverständlich anfangs der Abszissenaxe länger parallel als bei einer

dünneren. Ja bei sehr dünnen Schichten fiel dieser Teil der Kurve überhaupt weg, da schon die bei Stromschluß abgeschiedene Brommenge nicht sofort vom Silbermetall aufgenommen wurde, sondern eine Gegenspaunung gegen den Akkumulator hervorbrachte. Brach ich die Bromierung in dem Augenblick ab, wo die Kurve den Knickpunkt zeigte, so erhielt ich eine dunkelbraune Schicht von Silbersubbromid, die kaum lichtempfindlich war (vergl. auch S. 23). Dieses Verhalten ist leicht verständlich. Beim Elektrolysieren des Bromkaliums schied sich naturgemäß das Brom immer an der Berührungsstelle des Elektrolyten mit dem Silbermetall ab und wurde von diesem aufgenommen unter Bildung von Silbersubbromid. Sobald nun alles Silber in diese Verbindung umgewandelt war, sank die Stromstärke beträchtlich dadurch, daß am Platin freiwerdendes Brom eine kräftige Gegenspannung gegen die des Akkumulators entwickelte. Die weitere Umwandlung des Silbersubbromids in normales Bromid vollzog sich nun auf chemischem Wege, indem das Brom langsam durch Diffusion die Schicht durchdrang, und verbrauchte bedeutend mehr Strom als die erste Bromierung. Die ablaufende Lösung enthielt aber dann freies Brom. Diese Erscheinungen sind von Luther[9]) schon studiert worden, und er fand, daß der Knickpunkt in der Kurve dann erschien, wenn halb so viel Strom die Apparatur passiert hatte, wie zur Bildung normalen Halogensilbers nötig gewesen wäre. Man könnte demnach dem Silbersubbromid die Zusammensetzung Ag_2Br zuschreiben. Wenn also, wie gesagt, die Bildung normalen Bromids sich nur chemisch und durch Diffusion vollzieht, so muß bei einer dicken Schicht der Knickpunkt undeutlich, wenn nicht gar unkenntlich werden. Dazu vergleiche man die Bromierung der Versuche 39, 47 und 48, deren Kurven ich hierher setze. Abnorm ist das Ansteigen der Stromstärke im Anfang der Bromierung bei Versuch 39. Vielleicht war vom Versilbern her AgCN

[9]) Vgl. S. 6, Anm. 4.

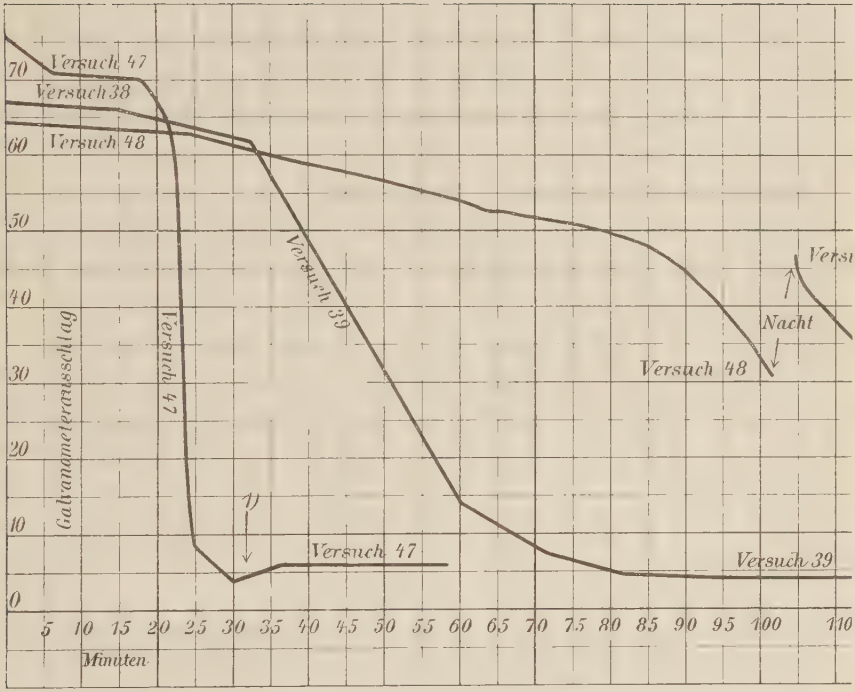
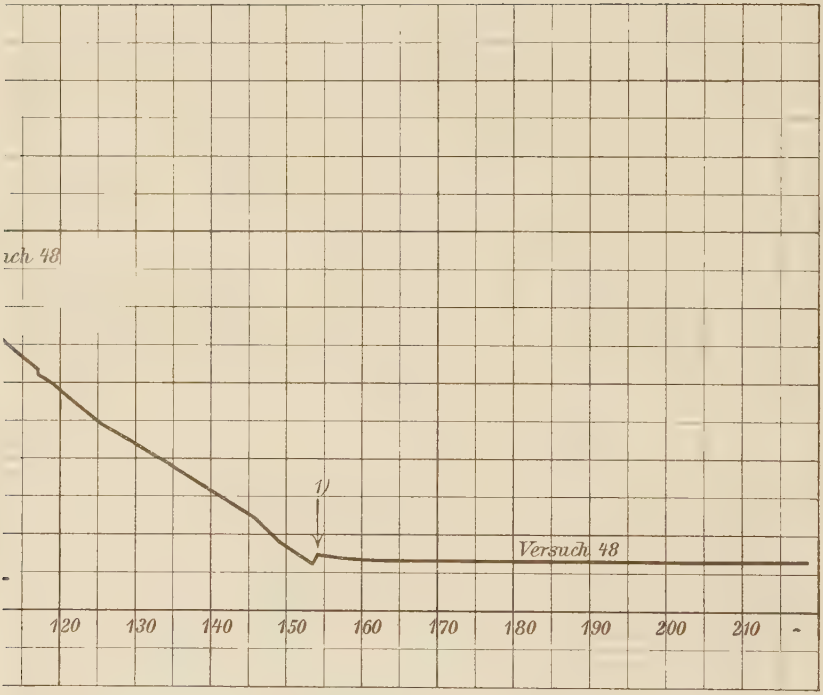


Fig. 7. Bromierungskurven zu

[1]) Durchlaufen der Bromkaliumlösung beschleunigt (Versuch 47 und



den Versuchen 39, 47 und 48.

!8).

zurückgeblieben und wurde erst beim Bromieren zersetzt. Eins jedenfalls ist auffällig, nämlich, daß die Bromierung des Silbers in zwei Phasen verläuft, während bei der Zersetzung des Bromsilbers im Licht eine derartige Erscheinung nicht zur Beobachtung kam.

Ich schreite nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche, bei denen in Anwendung kamen:

A) Indifferente Salze, wie

a) K_2HPO_4 0,1 Mol pro Liter, mit H_3PO_4 bis zur neutralen Reaktion versetzt, um die Konzentration von OH' auf ein Minimum zu bringen, ohne die von H' zu erhöhen.

Versuch 20.

Versilberungszeit: 1 Stunde.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,037 Volt. Beim Belichten fiel das Potential geradlinig bis — 0,247 Volt in 3 Min. Nun machte die konstruiert gedachte Kurve einen Knick, indem sich der Potentialabfall verlangsamte. Bei — 0,38 Volt 7 Min. später schlug die Kurve ihre ursprüngliche Richtung wieder ein und zeigte bis zum Umbiegen in die Minimallage fast geradlinigen Verlauf. Das Umbiegen erfolgte in 7 Minuten von — 0,68 Volt bis — 0,797 Volt. Das Minimum lag 9 Minuten später bei — 0,805 Volt. Im Dunkeln stieg das Potential in den ersten 15 Minuten anfangs sanfter als später, dann aber ging die Kurve immer mehr in die Richtung der Abszissenaxe über. Änderungen in der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung ließen auch hier im Potentialverlauf sich nicht erkennen. Das mag zur Bestätigung der S. 40 entwickelten Ansicht dienen, daß die potentialbildenden Vorgänge sich nur in der Schicht abspielen.

Versuch 21.

Ein Parallelversuch zum vorigen unter denselben Vorbedingungen.

Auch im Gesamtergebnis zeigte sich Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch, dagegen fand ich Unterschiede in Einzelheiten. So fiel beim Belichten das Potential geradlinig ohne Unterbrechung in den ersten 8 Min. von — 0,044 Volt auf — 0,844 Volt. 2 Min. später war die Minimallage mit mit — 0,86 Volt erreicht, und jetzt zeigte sich die Anordnung gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung durchaus empfindlich, und zwar bedeutete ein Stillstand des Durchlaufs ein Ansteigen des Potentials um zirka 0,01 Volt, während die Kurve die ursprüngliche Richtung wieder aufnahm, sobald das Durchströmen der Lösung wieder begonnen hatte. Ein Minimum zeigte die Kurve bei — 0,868 Volt 14 Min. später. Als ich dann die Stromstärke in der Bogenlampe anf 15 Amp. erhöhte, fiel das Potential noch auf — 0,871 Volt innerhalb 8 Min. Beide Minima beobachtete ich während des Durchströmens der Lösung. Beim Verdunkeln stieg das Potential sofort in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,837 Volt, blieb dort 2 Min. konstant und stieg nun erst, genau wie bei Versuch 20, ohne daß Änderungen in der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung an der Kurve erkennbar gewesen wären. Für die Konstanz fehlt mir jede Erklärung.

Über die Ablaufpotentiale hätte ich nur so viel zu sagen, daß immer, wenn ich nach längerer Ruhe die Flüssigkeit wieder durch den Apparat fließen ließ, dieselben negativer wurden und sich innerhalb von 0,025 Volt bewegten. Eine Beziehung zum Verlauf der Belichtungskurve konnte ich nicht feststellen. Die Größe dieser Potentiale war bei beiden Versuchen verschieden, bei Versuch 20 waren sie positiv von 0 bis 0,025 Volt, bei Versuch 21 negativ von — 0,002 bis — 0,02 Volt.

Wenn man die Ergebnisse dieser beiden Versuche mit denen der früheren Versuche mit 0,1 n Bromkalium-

lösung vergleicht, so fällt sofort die tiefe Lage des Minimums auf. Dies erklärt sich aber dadurch, daß die Konzentration der Br', die der Lichtzersetzung des Bromsilbers entgegenwirken, im Anfang der Belichtung verschwindend klein war und auch keinen bedeutenden Wert erreichte; daher wurde hier das Brompotential der Elektrode wesentlich negativer. Darauf, daß auch hier die Potentialbildung durch etwa abgespaltenes Brom nur in der Schicht stattfindet, habe ich schon eben hingewiesen (S. 43). Weitere Anhaltspunkte gaben die Versuche:

b) mit K_2SO_4, 0,1 Mol pro Liter.

Lag bei Anwendung von Kaliumphosphat immerhin die Möglichkeit vor, daß eine merkliche Konzentration von OH', oder bei Anwendung eines Phosphorsäureüberschusses, eine größere Menge H' einen wesentlichen Einfluß auf das Potential ausüben könnten, so ist dieser Fehler bei Anwendung von Kaliumsulfat zweifellos vermieden. Vielmehr kann dieses nur als Lösungsmittel für ausgeschiedenes Brom dienen und höchstens durch Sauerstoff, den seine Lösung aus der Luft aufgenommen hat, auf das Potential von Einfluß sein. Die drei damit angestellten Versuche zeigten denn auch eine bisher nicht beobachtete Übereinstimmung in den Ergebnissen. Ich beschreibe daher die zwei Versuche, die auf gleichen Vorbedingungen beruhten, gemeinsam.

Versuche 22 und 23.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Ergebnisse der beiden Versuche zusammen: siehe S. 46.

Beim Betrachten dieser Zahlen fällt sofort auf, daß bei Versuch 23 das erste Reagieren auf die Belichtung mit jeder Wiederbelichtung schneller erfolgte, daß also

Versuch №	Anfangs-dunkel-potential	Geradliniger Abfall	in Minuten	Umbiegen in die Minimallage	in Minuten	Minimum	nach Min.	Abklingen bis	nach Zeit
22	−0,063	−0,83	6	−0,903	7	−0,914	42	0,00	11 Tage
23	−0,067	−0,847	5	−0,916	10	−0,92	24	−0,237	3¾Std.
Wiederbel. I	−0,237	−0,856	3	−0,915	5	−0,918	14	—	—
II	−0,476	−0,896	1	−0,914	4	−0,914	0	+0,004	Nacht
III	−0,078	−0,787	6	−0,897	8	−0,914	20	−0,265	168 Min.
IV	−0,265	−0,84	2	−0,90	6	(−0,909)*	7	—	—
V	−0,145	−0,81	3	−0,898	5	−0,914	30	—	—

die Schicht empfindlicher geworden zu sein schien. Sobald aber eine längere Zeit des Abklingens zwischen zwei Belichtungen lag, war die Empfindlichkeit unter den ersten Wert noch zurückgegangen. Bei III, IV und V wiederholte sich die Erscheinung, wenn auch V bereits eine Ausnahme zu machen schien. Das alles ist ganz verständlich. Wenn nach der Belichtung die Zeit des Abklingens kurz war, so konnten mit der Lösung nur wenig Belichtungsprodukte weggeführt werden, sofern diese überhaupt löslich waren. Anders dagegen bei langer Zeit des Abklingens. Hier hatte die strömende Lösung Zeit, die mit löslichen Belichtungsprodukten gesättigte Flüssigkeit aus der Schicht zu verdrängen. Im letzten Falle mußte also beim Belichten die ganze Flüssigkeit in der Schicht mit Brom erst wieder gesättigt werden, ehe die Minimallage erreicht werden konnte; im ersten Falle kurzen Abklingens dagegen war nur ein Teil weggeführten Broms durch die Belichtung zu ersetzen. — Ähnliche Beziehungen könnte man beim Minimum wahrnehmen, während die Dauer des Überganges in die Minimallage von dem Zustande der Schicht unabhängig zu sein schien.

Wenn Wiederbelichtung V eine Ausnahme machte, so war das darauf zurückzuführen, daß hier die Schicht

*) Nicht weiter beobachtet.

schon zu arm an Brom geworden war; konnte ich doch die Anwesenheit metallischen Silbers nach Beendigung des Versuchs und Entfernung des AgBr mit $Na_2S_2O_3$ nachweisen. Ich fand nämlich in 0,1 n Bromkaliumlösung das Potential der Platinelektrode zu + 0,18 Volt.

Was nun die Belichtungsprodukte angeht, so ist es durchaus nicht unmöglich, daß die Schicht neben löslichen auch unlösliche enthält. Wie wäre es sonst möglich, daß die Minima der verschiedenen Wiederbelichtungen so übereinstimmten? Wären alle Belichtungsprodukte in der Sulfatlösung löslich, dann müßten sie sicher in den etwa 8 Litern, die ich hier durchlaufen ließ, mit weggeführt worden sein. Das aber war nicht der Fall, vielmehr regenerierte sich die Schicht im Dunkeln immer wieder. Also mußten auch unlösliche Belichtungsprodukte zugegen gewesen sein, und da blieb hier eigentlich nur die Annahme übrig, daß ein Silberperbromid, $AgBr_2$ nach Homolka[10]), in der Schicht beim Belichten neben Subbromid entstanden sei und mit diesem im Dunkeln wieder Bromsilber gebildet habe.

Nun hatte ich aber zum Nachweis löslicher Belichtungsprodukte die Potentialmessung im Ablauf eingerichtet. Sehen wir zu, was für Aufschlüsse diese gab. Ich fand bei Versuch 22 Schwankungen um ± 0,001 Volt, erst beim Minimum der lichtempfindlichen Elektrode fiel das Potential im Ablauf um 0,01 Volt. Bei Versuch 23 war die Differenz der Grenzwerte bei der ersten Belichtung 0,042 Volt. Ganz unstet aber war das Ablaufpotential bei den Wiederbelichtungen, bald verlief es analog, bald entgegengesetzt dem der lichtempfindlichen Elektrode, so daß ich eine Beziehung zwischen beiden nicht anzunehmen vermag. Auch konnte ich nicht die geringste Spur Brom im Ablauf chemisch nachweisen. Kurz, alle Erscheinungen wiesen darauf hin, daß der geringste Teil der Belichtungsprodukte

[10]) Phot. Korr. 1907, Bd. 94, S. 117.

freies Brom war, vielmehr der Hauptmenge nach das Brom als Perbromid unlöslich in der Schicht zurückblieb.

Versuch 24.

Die bisherigen Versuche führte ich mit dicker Schicht aus; der folgende war mit dünner Schicht angestellt. Ich erinnere an die Bemerkungen auf S. 14 wegen der Bedeutung der Schichtdicke und an die Erfahrungen, die ich in dieser Hinsicht beim Bromieren machte (S. 41/42).

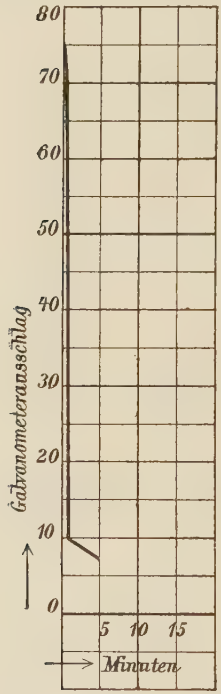


Fig. 6.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Gefällsdraht[11]) mit direkter Ablesung von 0,001 Volt.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,188 Volt. Beim Belichten fiel das Potential erst geradlinig in 1 Min. bis — 0,53 Volt. Die konstruiert gedachte Kurve bog nun langsam in 48 Min. in die Minimallage um, die sie mit —0,889 Volt erreichte, und in der bei —0,913 Volt nach 84 Min. das Minimum lag. Dieses stimmte mit dem der beiden vorigen Versuche überein. Im Dunkeln stieg das Potential weit schneller als bei den beiden letzten Versuchen.

Zwei weitere Versuche, die ich in einer Küvette doppelter Dicke vornahm, stimmten mit den drei letzten gut überein, so daß ich den Einfluß der Flüssigkeitsdicke, die bei der Belichtung durchstrahlt wird, als verschwindend ansehen darf.

[11]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 2. Aufl., 1902. S. 370, Fig. 271.

Direkt ließ sich bei keinem dieser Versuche nach der Belichtung metallisches Silber in der Schicht nachweisen, wohl aber nach der Behandlung derselben mit Natriumthiosulfatlösung. Wäre demnach Silber vorhanden gewesen, aber nicht in Kontakt mit dem Platin, so hätte es von der Thiosulfatlösung weggeschwemmt werden müssen. Da es aber nach der Behandlung mit der Lösung durch das Potential + 0,18 Volt in 0,1 n Bromkaliumlösung erkennbar war, so konnte es nur beim Lösen der Schicht in Natriumthiosulfat gebildet worden sein, und zwar aus Teilchen, die mit dem Platinblech in Kontakt gewesen waren.

Hatte ich bisher mit Bromkaliumlösungen und Flüssigkeiten indifferenter Natur gearbeitet und den Unterschied beider in der verschiedenen Konzentration der Br' gesehen, so ist doch nicht zu vergessen, daß der Sauerstoffgehalt (aus der Luft) sämtlicher Lösungen nicht ohne Einfluß auf das Potential bleiben konnte. Welche Rolle der Sauerstoff obendrein bei der Zersetzung des Bromsilbers im Licht spielt, läßt sich aus den Versuchen:

B) Mit Oxydationsmitteln

entnehmen, und zwar

a) mit KNO_3, 0,1 Mol pro Liter.

Versuch 25.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Ampere in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential — 0,206 Volt zeigte den oxydierenden Charakter der Lösung. Beim Belichten fiel das Potential in 3 Min. geradlinig bis — 0,869 Volt. Nun bog die konstruiert gedachte Kurve in die Minimallage um, die sie mit — 0,914 Volt in 5 Min. erreichte. Das Minimum selbst fand ich nicht mehr, da der Versuch durch

Erlöschen der Bogenlampe abgebrochen wurde. Der niedrigste beobachtete Potentialwert war — 0,928 Volt 52 Min. nach dem Eintritt in die Minimallage. Das Abklingen im Dunkeln erfolgte zuerst langsam, dann schneller, dann wieder langsam und fast geradlinig. Die Kurve zeigte also Unstetigkeiten, die mit der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung in keinerlei Beziehung standen.

Nach 161 Min. war — 0,348 Volt erreicht, womit ich die Wiederbelichtung begann. Das Potential fiel in $1\frac{1}{2}$ Min. bis — 0,89 Volt geradlinig, und die Kurve trat dann nach $2\frac{1}{2}$ Min. mit —0,918 Volt in die Minimallage ein, in der bei —0,935 Volt nach 27 Min. das Minimum erreicht wurde. Nun stieg das Potential auf — 0,93 Volt, wo es 23 Min. konstant blieb. Im Dunkeln stieg das Potential stetiger als bei der ersten Verdunklung in 95 Min. auf — 0,379 Volt.

Damit begann ich die zweite Wiederbelichtung, deren Verlauf dem der letzten glich. Nach 2 Min. geradlinigen Abfalls auf — 0,898 Volt erreichte die Kurve in 4 weiteren Min. die Minimallage mit — 0,92 Volt und 10 Min. später das Minimum mit — 0,93 Volt, das 18 Min. konstant blieb. Über Nacht stieg das Potential in stehender Lösung auf — 0,126 Volt.

Wegen der von einer Belichtung zur anderen gesteigerten Empfindlichkeit der Schicht verweise ich auf die früheren Bemerkungen auf S. 46. Gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit erwies sich die Schicht als unempfindlich.

Zum ersten Male gelang im Ablauf der chemische Bromnachweis, und zwar nur dann, wenn das Potential in der Minimallage war (vgl. S. 39/40). Die Ablaufpotentialkurve hatte einen im wesentlichen der Elektrodenpotentialkurve entgegengesetzten Verlauf und bewegte sich in den Grenzen — 0,06 bis — 0,109 Volt. Metallisches Silber konnte ich weder vor noch nach dem Behandeln der Schicht mit Natriumthiosulfat durch Potentialmessung nachweisen.

Versuch 26, ein Parallelversuch zum vorigen unter denselben Bedingungen, lieferte fast gleiche Ergebnisse. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,218 Volt. Nach einem Potentialabfall auf — 0,64 Volt in 1 Min. Belichtungszeit erfolgte erst ein langsames, dann schnelleres Umbiegen der konstruiert gedachten Kurve in die Minimallage, die 9 Min. später bei — 0,906 Volt erreicht wurde. Ohne erkennbare Ursache fiel nun nochmals das Potential rasch auf — 0,929 Volt in 7 Min., worauf in 3 Min. stetigen Fallens das Minimum mit — 0,93 Volt erreicht wurde. Dieses blieb 16 Min. konstant. Im Dunkeln stieg das Potential allmählich immer sanfter auf — 0,449 Volt in 118 Min.

Von diesem Werte ging ich bei der Wiederbelichtung aus. Das Kurvenbild war das gleiche wie bei Versuch 25: steiler geradliniger Abfall auf — 0,909 Volt in 1 Min. kennzeichnete den Anfang der Belichtung. 3 Min. später war mit — 0,929 Volt die Minimallage, 8 Min. später mit — 0,938 Volt das Minimum erreicht, das 12 Min. konstant blieb. Das Ansteigen im Dunkeln verfolgte ich nicht weiter.

Während bei der ersten Belichtung in der Minimallage Brom im Ablauf chemisch nachweisbar war, gelang mir das bei der Wiederbelichtung nicht. Die Ablaufpotentialkurve verlief im wesentlichen der Lichtpotentialkurve entgegengesetzt.

Aus allen Ergebnissen gewinne ich den Eindruck, als förderte bei den Oxydationsmitteln im Licht der Sauerstoff die Abscheidung von Brom aus dem Bromsilber oder dem vermuteten Silberperbromid vielleicht unter Bildung von Silberoxyd.

Doch betrachten wir erst die Versuche:

b) mit Kaliumpersulfat, 0,05 Mol. $K_2S_2O_8$ pro Liter.

Die Eigenschaft der Persulfate, Silber zu oxydieren und als Sulfat zu lösen, zwang mich zu einer Änderung der Apparatur. Die Silberelektrode, die der Zylinderwand

der Belichtungsküvette anliegt (S. 32), ersetzte ich durch eine gleichgeformte Platinelektrode. Während der Versilberung ließ ich jetzt die Lösung (S. 8) durch die Küvette hindurchfließen, um so wenigstens einigermaßen einer Verarmung an Silber während des Stromdurchganges entgegen zu arbeiten. Trotzdem fiel die Silberschicht recht ungleichmäßig aus, und ihre wie bisher nach Zeit bestimmte Stärke konnte mit der der übrigen Schichten nicht verglichen werden, und das um so weniger als die bisher verwendete Stromstärke auch nach Ausschaltung des Regulierwiderstandes nicht erreichbar war und der Ausschlag des Galvanometers während des Versilberns abnahm.

Diese Veränderung der Apparatur bezieht sich nur auf die Versuche 27 und 28.

Versuch 27.

Versilberung: $1\frac{1}{2}$ Min. bei 51—43 mm Galvanometerausschlag (vgl. S. 41).

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Gefällsdraht mit direkter Ablesung bis 0,001 Volt.[12])

Beim Bromieren zeigten sich naturgemäß auch andere Potentiale und damit andere Stromstärken als bisher, die Kurve aber gab ein normales Bild (vgl. S. 41/42).

Dem tiefen Oxydationspotential des Kaliumpersulfates entsprechend lag das Anfangsdunkelpotential bei — 0,514 Volt. Die konstruiert gedachte Belichtungspotentialkurve zeigte einen normalen Verlauf. Sie fiel in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,822 Volt, bog dann mit — 0,913 Volt nach $11\frac{1}{2}$ Min. in die Minimallage ein, die bei — 0,934 Volt nach 68 Min. das Minimum enthielt. Drehte man die Kurve des Ansteigens im Dunkeln um 90°, so wäre sie fast genau der Belichtungskurve gleich. Der erste Anstieg war steil, in $2\frac{1}{2}$ Min. bis — 0,694 Volt, dann bog die Kurve rasch fast

[12]) s. S. 48, Anm. 11.

in die Richtung der Abszissenaxe um und erreichte nach 176 Min. — 0,653 Volt.

Beim Wiederbelichten fand ich dieselben Erscheinungen, nur bog die Kurve mit scharfem Knick in die Minimallage um. Das Minimum selbst erreichte das Potential nach 41 Min. mit — 0,94 Volt. Das Abklingen im Dunkeln entsprach der ersten Belichtung.

Auch das zweite Wiederbelichten lieferte dieselbe Kurve. Das Anfangsdunkelpotential war — 0,668 Volt. In geradlinigem Abfall wurde in $\frac{1}{2}$ Min. — 0,888 Volt erreicht, 3 Min. später mit — 0,91 Volt die Minimallage. Nach weiteren 60 Min. fand ich bei — 0,944 Volt das Minimum, von dem aus das Potential über — 0,937 Volt auf — 0,941 Volt in 39 Min. anstieg. Hier blieb es $2\frac{1}{2}$ Min. konstant. Im Dunkeln stieg die Potentialkurve dann steil an, bog scharf in die Richtung der Abszissenaxe um, ging einige Zeit dieser parallel, und fiel schließlich wieder ein wenig ab, ohne je das Anfangspotential zu erreichen.

Aus den ganz wechselnden Werten der Ablaufpotentiale konnte ich keinen Schluß auf die Vorgänge in der Küvette ziehen.

Dagegen zeigte mir der Verlauf der Belichtungspotentiale deutlich, wie leicht polarisierbar die Anordnung war. Denn obwohl ich hier den Gefällsdraht mit direkter Ablesung von 0,001 Volt anwendete, also nur ganz geringe Ströme zur Überkompensation durch die Anordnung hindurchschickte, so war doch zu bemerken, wenn mehrere Messungen einander kurz folgten.

Das Potential der Schicht in 0,1 n Bromkaliumlösung von — 0,41 Volt bis — 0,335 Volt innerhalb 40 Min. im Dunkeln ließ auf die Anwesenheit eines Oxydationsmittels schließen; ja selbst in 0,01 n Bromkaliumlösung stieg über Nacht das Potential nur auf — 0,166 Volt.

Auch das Wiederbromieren der Schicht mit 21 bis 19 mm Galvanometerausschlag (S. 41) in 4½ Min. deutete auf die Anwesenheit eines Oxydationsmittels hin. Über die Natur dieses Stoffes vermag ich auf Grund dieser Versuche nichts auszusagen.

Wäre metallisches Silber entstanden, so hätte die Schicht sich allmählich in Persulfat lösen müssen.

Versuch 28

war ein Parallelversuch zum vorigen unter den gleichen Lichtbedingungen.

Versilbern: 1½ Min. mit 60 bis 27 mm Galvanometerausschlag.

Das Anfangsdunkelpotential war — 0,463 Volt. Beim Belichten verlief der erste Teil der Kurve nicht so steil wie beim letzten Versuch: in 2 Min. — 0,708 Volt. 44 Min. später trat sie mit — 0,896 Volt in die Minimallage ein, verlief dann 79 Min. gerade bis — 0,924 Volt und fiel zum Minimum von — 1,0 Volt in 13 Min. ab. Von hier stieg das Potential langsam in 101 Min. auf — 0,904 Volt, fiel wieder bis — 0,939 Volt in 52 Min. und stieg schließlich in 17 Min. bis — 0,927 Volt. Beim Verdunkeln stieg das Potential rasch, in 1 Min. auf — 0,76 Volt, dann in 23 Min. auf — 0,647 Volt und schließlich über Nacht, während die Lösung nicht strömte, auf — 0,600 Volt. Das Anfangsdunkelpotential wurde demnach nicht wieder erreicht.

Beim Wiederbelichten fiel die Kurve von — 0,665 Volt aus in ½ Min. auf — 0,862 Volt, blieb 1 Min. auf diesem Werte, fiel dann, langsam in die Minimallage übergehend, in 8 Min. auf — 0,903 Volt. Das Minimum erreichte sie 92 Min. später mit — 0,947 Volt. Im Dunkeln verhielt sich das Potential wie bei der ersten Belichtung. Über Nacht erreichte es — 0,618 Volt.

Sowohl die Potentialmessung der Schicht in 0,1 n Bromkaliumlösung, die — 0,384 bis — 0,306 Volt in 31 Min.

ergab, als auch das Wiederbromieren mit 45 bis 28 mm Galvanometerausschlag in 6 Min. ließen auf die Anwesenheit eines Oxydationsmittels schließen. Auch die Messung der so erhaltenen Schicht in 0,1 n Bromkaliumlösung ergab das ungewöhnliche Oxydationspotential von — 0,478 bis — 0,216 Volt in 140 Min. Selbstverständlich wässerte ich vor jeder Messung die Schicht mehrere Stunden in fließendem Wasser.

Die Ablaufpotentiale verhielten sich wie bei Versuch 27.

Ein Versuch, bei dem das Persulfat in der Küvette in Berührung mit dem blanken, bromsilberfreien Platinblech dem Licht ausgesetzt wurde, zeigt schon hier Zersetzung des Salzes an. Das Potential fiel von — 0,414 Volt auf — 0,577 Volt innerhalb einiger Stunden, und der Ablauf, der anfangs neutral reagierte, zeigte danach deutlich sauere Reaktion.

Ich muß also bei der Deutung der Versuchsergebnisse beim Persulfat zweierlei potentialbildende Prozesse unterscheiden:

1. die Zersetzung des Persulfates im Licht,
2. die des Bromsilbers.

Beide sind in den Kurven erkennbar. Die Zersetzung des Persulfats macht offenbar das Potential negativer, als es durch die Zersetzung des Bromsilbers allein würde; daher stammt der rapide Anstieg im Dunkeln, der dem Bromsilber angehört, und das rasche Einbiegen der Kurve in die Richtung der Abszissenaxe. Der einmal im Licht eingeleitete Zersetzungsprozeß des Persulfats bleibt nämlich im Dunkeln nicht stehen.

Ferner konnte ich feststellen, daß sich im Lichte ein Oxydationsmittel bildet, was auch durch das Abfallen derEndpotentiale des Abklingens im Dunkeln noch bestätigt wird:

Abklingen über Nacht.	I	II	III	Anfangsdunkelpotential
Versuch 27	−0,653 V. (176 Min.)	−0,596 V.	−0,692 V. (135 Min.)	−0,514 V.
Versuch 28	−0,600 V.	−0,618 V.	—	−0,463 V.

Man kann also folgendes Schema aufstellen:

Bromsilber + Persulfat im Licht gibt Silberperoxyd (?) (AgO?) + Brom oder Silberperbromid + Saures Sulfat.

Über die quantitativen Verhältnisse dieser Reaktion kann ich nichts aus den Versuchen angeben.

Man kann nach dem Mitgeteilten den Schluß ziehen, den ich kurz schon auf S. 51 andeutete, daß für die Zersetzung des Bromsilbers im Licht zwei Faktoren Bedeutung haben:

1. ein Oxydationsmittel, das die Zersetzung bewirkt, und
2. ein Reduktionsmittel, das das ausgeschiedene Brom aufnimmt, d. h. der Potentialbildung entzieht.

Dadurch wird natürlich das Gleichgewicht zwischen all den vorhandenen Stoffen, das entstehen will, fortwährend gestört. An Stelle dieses Reduktionsmittels können auch Alkalien treten, und anstatt des ausgeschiedenen Broms neben Silberverbindungen kann man auch Silberperbromid annehmen, das dann durch Reduktionsmittel oder Alkalien oder beide zugleich zersetzt wird. Wegen dieser Auffassung vergleiche man die Ansicht von Luggin auf S. 6.

Damit war mir der weitere Gang der Untersuchung vorgeschrieben. Die nächste Frage war also:

C) Wie verhält sich die Bromsilberschicht unter Reduktionsmitteln mit oxydierenden Eigenschaften? (S. 7.)

Hier kam die Anwendung von KNO_2, 9 g pro Liter, in Betracht.

Versuch 29.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Von nun an verwendete ich wieder die S. 31 bis 33 beschriebene Apparatur ohne Änderung.

Nach dem Bromieren ließ ich die gut gewässerte Schicht mehrere Tage mit der Nitritlösung im Dunkeln in Berührung. Dabei schwankte das Potential zwischen — 0,11 Volt und + 0,052 Volt und stellte sich schließlich bei — 0,028 Volt ohne Rüksicht auf die Durchlaufgeschwindigkeit konstant ein.

Auch das Ablaufpotential zeigte Schwankungen ohne Rücksicht auf das Potential der lichtempfindlichen Elektrode, bis es sich auf — 0,018 Volt konstant einstellte. Die Gestalt der Potentialkurve war für die belichtete Elektrode wie für den Ablauf eigentümlich. Bei der ersten fiel beim Belichten das Potential in 1 Min. auf — 0,036 Volt, blieb dort 4 Min. konstant und fiel wieder in 8 Min. auf — 0,137 Volt, womit es die Minimallage erreichte. Nach weiteren 12 Minuten fand ich — 0,138 Volt. Die Schicht, die zuerst grünlich angelaufen war, hatte eine schwärzliche Färbung angenommen. Zwei Minuten später maß ich bei — 0,145 Volt das Minimum, von dem aus trotz unveränderter Belichtung das Potential erst rasch, dann langsamer in 27 Min. auf — 0,025 Volt stieg, um bei erneutem Durchströmen der Nitritlösung durch die Küvette schnell wieder abzufallen (in 5 Min. auf — 0,087 Volt). Im Dunkeln war der erste Anstieg erst steil, dann näherte sich die Kurve immer mehr der Richtung der Abszissenaxe. In stehender Lösung erreichte das Potential den Wert 0,0 Volt und fiel in wieder strömender Flüssigkeit auf — 0,025 Volt in 37 Min.

Die Ablaufpotentialkurve hatte, solange die Lösung durch die Küvette floß, einen der Lichtpotentialkurve entgegengesetzten Verlauf. Von —0,018 Volt stieg sie in 14 Min. auf +0,011 Volt, erreichte in den folgenden 12 Min. +0,01 Volt. 31 Min. später maß ich +0,033 Volt, nachdem die Lösung gestanden hatte; nach 8 Min. Durchlaufens aber schon +0,002 Volt. Bei 0,0 Volt trafen sich beide Kurven, um wieder auseinander zu gehen.

Die Messung der Schicht in 0,1 n Bromkaliumlösung ergab die Anwesenheit metallischen Silbers, denn selbst im Licht blieb das Potential +0,19 Volt.

Der geschilderte Potentialverlauf weicht wesentlich von den bisher beobachteten ab und steht auch in der Reihe der Nitritversuche einzig da. Vielleicht könnte man im Wiederbelichten bei Versuch 32 ein Analogon dazu finden, wo allerdings die Schicht auch längere Zeit — jedoch erst nach der ersten Belichtung — mit der Nitritlösung im Dunkeln in Berührung war. Auch in einem zweiten Punkte stimmten diese Versuche überein: ich konnte bei ihnen im Gegensatz zu den beiden anderen am Ende metallisches Silber nachweisen. Man möchte also glauben, daß hier eine Art „Entwicklung“ stattgefunden habe, wie ich sie später — besonders bei den Versuchen mit Pottasche — nochmal fand. Näheres kann ich aber aus diesen Versuchen nicht entnehmen. Eine Analogie zwischen Nitrit und den organischen Entwicklern besteht allerdings: beide sind gleichzeitig Oxydations- wie Reduktionsmittel (Chinone und Hydrochinone oder auch Amidophenole). Im übrigen verweise ich auf die Bemerkungen auf S. 56, die ich hier kurz wiederhole: das Oxydationsmittel zersetzt das Bromsilber, das Reduktionsmittel sorgt für Entfernung oxydierender Belichtungsprodukte, wobei es von etwa anwesendem Alkali unterstützt wird.

Nebenbei möchte ich noch bemerken, daß mit dem Gesagten auch die mir vielfach bestätigte Beobachtung

übereinstimmt, daß die Entwicklung von Gaslichtpapieren (z. B. Lenta, Satrap, Ridax, Velox) in frisch angesetztem Entwickler viel träger — oft in der vierfachen Zeit — verläuft als in solchem, der an der Luft schwach oxydiert ist.

Wie erwähnt, erhielt ich bei den beiden folgenden Versuchen mit Nitrit ganz andere Resultate als bei Versuch 29.

Versuch 30.

Unter den gleichen Vorbedingungen wie Versuch 29.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,029 Volt. Beim Belichten fiel das Potential zuerst steil, allmählich sanfter, bis — 0,396 Volt in 7 Min., womit die Minimallage erreicht war. Das Minimum fand ich 4 Min. später bei — 0,399 Volt. Darauf stieg das Potential langsam in 36 Min. bis — 0,369 Volt und blieb dort 14 Min. konstant. Im Dunkeln stieg es zuerst steil, allmählich sanfter an, bis ich nach 59 Min. bei — 0,055 Volt den Versuch abbrach, um noch in 0,1 n Bromkalium durch Potentialmessung auf Anwesenheit von metallischem Silber zu prüfen. Solches war nicht vorhanden.

Die Potentialkurve unterschied sich lediglich durch die geringe Differenz zwischen Anfangspotential und Minimum von den bisher gefundenen, „normalen“, die nicht den Nitritversuchen angehören; sonst war ihr Verlauf dem der bisher gewonnenen ähnlich. Daraus, sowie aus der Unempfindlichkeit der Schicht gegen verschiedene Durchlaufgeschwindigkeiten der Lösuug ziehe ich den Schluß, daß es immer die Zersetzung des Bromsilbers ohne Rücksicht auf die Beschaffenheit der Lösung ist, die das Potential bestimmt, daß die Zersetzungsprodukte immer die gleichen sind und die Größe des Potentials lediglich von der Konzentration dieser Produkte abhängt.

Während ich vor der Belichtung Brom im Ablauf nicht nachweisen konnte, gelang mir dies während der Belichtung, jedoch nur vor Erreichung des Minimums.

Im Vergleich mit der Kurve des Versuchs 29 ergeben sich bedeutende Unterschiede. Vor allem liegt das ganze Potentialniveau hier viel tiefer als bei Versuch 29; wenn auch die Anfangsdunkelpotentiale übereinstimmen, so entfernen sich doch gerade die besser definierten Belichtungspotentiale wesentlich von einander. Der bedeutendste Unterschied beider Versuche liegt darin, daß bei 29 sich Silber nach der Belichtung nachweisen ließ, bei 30 nicht. Der Anwesenheit des Silbers muß ich also die hohe Lage der Lichtpotentiale bei Versuch 29 zuschreiben, ein Schluß, der mit den Erfahrungen aller Versuche in Einklang steht. Denn in allen Fällen wo ich wenn auch nur Spuren metallischen Silbers fand, ergab sich eine stark verminderte Empfindlichkeit, wenn nicht gar Unempfindlichkeit der Schicht gegen Belichtung. Es wird mir also zweifelhaft, ob Becquerel oder gar Egoroff (s. S. 5) wirklich Brompotentiale in dem Becquerelschen Aktinometer gemessen haben, wo sie doch sehr viel metallisches Silber unter dem Bromsilber hatten. Ich möchte fast glauben, daß die von den Genannten gemessenen Potentiale auf irgend welchen Konzentrationsänderungen z. B. durch einseitige Erwärmung beruhten.

Die vorliegende, in Bromkaliumlösung gemessene Schicht wässerte ich nun wieder und maß sie in Nitritlösung. Nach mehrfachen Schwankungen stellte sich das Anfangspotential im Dunkeln auf — 0,017 Volt ein, wurde aber durch Belichtung mehr positiv. In 7 ½ Min. ging es auf + 0,022 Volt und fiel dann wieder bis + 0,013 Volt in 21 Min. Im Dunkeln ging es dann bei stehender Flüssigkeit über 0 auf + 0,004 Volt in 35 Min.

Aus dem unsteten Verhalten des Ablaufpotentials läßt sich irgend eine Beziehung zwischen den Prozessen an der lichtempfindlichen Elektrode und der Änderung in der Zusammensetzung der Lösung nicht erkennen.

Zwar möchte man auf Grund der Potentiale auch hier an eine Art „Entwicklung“ denken wie bei Versuch 29.

Dagegen spricht aber die Abwesenheit von metallischem Silber und die vollständige Löslichkeit der belichteten Schicht in Natriumthiosulfatlösung.

Versuch 31.

Unter denselben Vorbedingungen wie Versuch 30.

Ich verwendete hier ein besonders reines Nitrit, das fast ganz chlorfrei war. Die Kurve des Potentialverlaufs war der von Versuch 30 ähnlich, nur fanden alle Änderungen langsamer statt. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,017 Volt. Beim Belichten fiel das Potential erst steil, dann etwas sanfter, und schließlich geradlinig in 30 Min. bis zum Minimum von — 0,409 Volt, mit dem es in die Minimallage eintrat. In dieser stieg es langsam in 50 Min. auf — 0,395 Volt. Im Dunkeln stieg es zuerst rasch, dann geradlinig und langsam in 205 Min. bis — 0,034 Volt, von wo die Wiederbelichtung ausging. Der Potentialverlauf war hier dem von Versuch 30 durchaus ähnlich. Fast geradlinig fiel das Potential zuerst in $3\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,335 Volt, erreichte $4\frac{1}{2}$ Min. später mit — 0,388 Volt die Minimallage und 4 Min. danach das Minimum mit — 0,39 Volt. Darauf stieg es wieder auf — 0,38 Volt in 33 Min. Der chemische Bromnachweis im Ablauf gelang mir nicht, auch konnte ich durch die bekannte Potentialmessung kein metallisches Silber finden, obwohl Natriumthiosulfat einen Fleck auf dem Platinblech zurückließ, den Farmerabschwächer sofort löste.

Die Veränderung der Durchlaufgeschwindigkeit blieb auch hier ohne Einfluß auf den Potentialverlauf.

Die Potentialkurve des Ablaufs zeigte lediglich in der Nähe des Minimums des Belichtungspotentials einen kleinen Abfall mit Rückgang in die ursprüngliche Lage, sonst konnte ich aus ihrem Verlauf nichts entnehmen.

Wegen der schlechten Übereinstimmung dieser drei Versuche stellte ich noch einen vierten an.

Versuch 32.

Unter denselben Vorbedingungen wie Versuch 31. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,009 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in 2 Min. auf — 0,34 Volt, dann in 4 Min. auf — 0,45 Volt, womit das Minimum erreicht war. Auf — 0,447 Volt blieb es darauf 6 Min. konstant. Der Anstieg im Dunkeln war steil: in 9 Min. auf — 0,20 Volt, in weiteren 20 Min. auf + 0,005 Volt und in wieder 20 Min. auf — 0,012 Volt, während die Lösung sich in Ruhe befand.

Die Wiederbelichtung der gleichen Schicht, die über Nacht mit der Nitritlösung in Berührung gestanden hatte, ergab eine Kurve, die, wie schon erwähnt (s. S. 58), in vieler Hinsicht der von Versuch 29 ähnlich war. Beim Belichten stieg zunächst das Potential von — 0,035 Volt auf + 0,015 Volt. Nun kehrte die Kurve ihre Richtung um und fiel mit verschiedenen Unregelmäßigkeiten, die aus der verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeit erklärbar waren, noch 5 Min. über den Augenblick des Verdunkelns hinaus (bei — 0,054 Volt) auf — 0,073 Volt. Darauf stieg sie stetig in 117 Min. auf — 0,015 Volt.

Die Größe der Potentiale sowie die Unempfindlichkeit der Schicht gegen Belichtung läßt auf die Anwesenheit metallischen Silbers schließen, und die Prüfung in 0,1 n Bromkaliumlösung ergab, wie erwähnt, dessen Anwesenheit wie bei Versuch 29.

Das Ablaufpotential registrierte lediglich die Änderungen in der Durchlaufgeschwindigkeit.

Auf eine Deutung dieses merkwürdigen Verhaltens der Schicht auf Grund dieser so wenig miteinander übereinstimmenden Versuche muß ich verzichten.

Zur Diskussion stelle ich die wichtigsten Resultate der 4 Nitritversuche hier nochmal in einer Tabelle zusammen.

Versuch Nr.	Anfangs-dunkel-potential	Eintritt in die Minimallage	nach Min.	Minimum	nach Min.	Abklingen bis	nach Min.	Ist metall. Ag vorhanden?
29	−0,028	−0,137	13	−0,145	14	0,00 u 0,025	37	ja
30	−0,029	−0,396	7	−0,399	4	−0,055	59	nein
31	−0,017	−0,409	30	−0,409	0	−0,034	205	nein
Wiederbel.	−0,034	−0,39	12	−0,39	0	—	—	—
32	−0,009	−0,45	6	−0,45	0	−0,005 u. −0,012	29 u. 20	nein
Wiederbel.	−0,035	—	—	−0,073*)	29	−0,015	117	ja

Diese vier Nitritversuche zeigten also schlechte Übereinstimmung. Während Nr. 30 und 31 miteinander vergleichbar waren sowie in der Gestalt der Belichtungskurve sich den bisherigen Versuchen anschlossen, fielen Nr. 29 und großenteils auch 32 ganz aus der Reihe heraus. Offenbar spielten unkontrollierbare Einflüsse hier eine Rolle, denn auch miteinander stimmten diese beiden Versuche nur in wenigen Punkten überein. Vor allem ist es nicht recht verständlich, warum im einen Falle metallisches Silber entsteht, im anderen nicht.

Für die Deutung der normalen Vorgänge kommen demnach nur die Versuche 30 und 31 in Betracht und von Versuch 32 das erste Belichten.

Die Lage des Minimums wich von der bei den früheren Versuchen gefundenen wesentlich ab. Den Grund dafür kann ich nur in den reduzierenden Eigenschaften des Nitrits finden. Es wird offenbar ein Teil des Potentialbildners dadurch an der Potentialbildung gehindert; es tritt Depolarisation ein. Das muß natürlich umsomehr der Fall sein bei

D) den Versuchen mit reinen Reduktionsmitteln.

*) Minimum 5 Min. nach dem Verdunkeln.

Ich verwendete hier nur Natriumsulfit, das ich unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator mit schwefliger Säure neutralisierte, um die Konzentration der OH' auf einem Minimum zu halten. Von der Anwendung einer Lösung bestimmter Konzentrationen sah ich wegen der leichten Oxydierbarkeit des Salzes ab.

Versuch 33.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Die Potentialkurve wich während der 41 Min. dauernden Belichtung nicht wesentlich von der Richtung der Abszissenaxe ab. Die Lage $+ 0{,}08$ Volt charakterisierte das Potential als ein Reduktionspotential. Die Kurve fiel mehrmals sprungweise um 0,01 Volt ab, stieg im Dunkeln um 0,02 Volt, um dann allmählich dem Anfangsdunkelpotential von $+ 0{,}083$ Volt wieder zuzustreben. Das Wiederbelichten bot nichts Neues.

Der Verlauf des Ablaufpotentials hielt sich in den Grenzen von $+ 0{,}18$ bis $+ 0{,}193$ Volt und war dem des Belichtungspotentials ungefähr entgegengesetzt.

Gegen Wechsel der Durchlaufgeschwindigkeit waren die Elektroden ganz unempfindlich; ebenso gegen Änderungen der Lichtstärke.

Die Probe auf metallisches Silber fiel positiv aus, auch hinterließ Natriumthiosulfatlösung einen starken Silberbelag auf dem Platinblech.

Versuch 34.

Unter denselben Bedingungen angestellt, diente zur Kontrolle des vorigen. Die Lage des Potentials war bei $+ 0{,}075$ Volt. Beim Belichten zeigte die Schicht eine etwas größere Empfindlichkeit als bei Versuch 33. Sonst stimmten beide Versuche überein.

Es war auffällig, daß von Versuch zu Versuch die Versilberung des Platinblechs ungleichmäßiger wurde.

Bei beiden Versuchen war Brom im Ablauf deutlich durch die Silbernitratreaktion bei Gegenwart von Ammoniak nachweisbar.

Diese Versuche entsprachen also den Erwartungen.

Wiederum ergab sich (vgl. z. B. S. 60), daß bei Anwesenheit metallischen Silbers die Belichtung kaum eine Potentialänderung hervorzubringen vermochte.

Anders lagen die Verhältnisse bei

E) a) den Versuchen mit 0,1 n Kalilauge als Lösung.

Über diese Art Versuche fand ich keinerlei Literaturangaben. Ferner förderten sie Tatsachen zu Tage, die großenteils unerwartet waren, ja zum Teil sogar vorläufig jeder Erklärung spotten. Aus diesen Gründen behandelte ich dieses Gebiet eingehender.

Versuch 35.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,027 Volt. Beim Belichten fiel das Potential geradlinig in 6 Min. auf — 0,316 Volt ab, erreichte nach weiteren 11 Min. mit — 0,393 Volt die Minimallage und 15 Min. später bei — 0,400 Volt das Minimum. Nun schwankte das Potential während der übrigen 47 Min. Belichtung zwischen — 0,40 und — 0,395 Volt. Nach dem Verdunkeln stieg das Potential erst ganz sanft, dann steiler, schließlich wieder sanft in 265 Min. auf — 0,02 Volt.

Der chemische Bromnachweis im Ablauf gelang nur während der Minimallage.

Die Schicht lief anfangs im Licht grünlich, später graubraun an.

Gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit war die Anordnung unempfindlich.

Beim Wiederbelichten unterschied sich die Potentialkurve von der vorigen eigentlich nur durch den längeren Übergang in die Minimallage. Das Minimum fand ich 53 Min. nach Beginn der Belichtung bei — 0,388 Volt.

Die Änderungen des Ablaufpotentials waren so geringfügig, daß ich daraus keine Schlüsse auf die Beschaffenheit der Lösung ziehen konnte.

Eine erneute Wiederbelichtung nahm ich zwei Tage später vor, während deren die Schicht mit der 0,1 n Kalilauge in Berührung gewesen war, und fand die Elektrode unverändert reaktionsfähig gegen Licht, nur erfolgte der Potentialabfall bedeutend langsamer. Ohne daß das Minimum erreicht gewesen wäre, brach ich bei — 0,36 Volt den Versuch ab. Im Dunkeln stieg nun das Potential gleichmäßig in 105 Min. auf — 0,094 Volt.

Die Probe mit 0,1 n Bromkaliumlösung ergab die Abwesenheit metallischen Silbers, auch löste Natriumthiosulfat die Schicht ohne Rückstand auf.

Dieses Resultat war überraschend; denn eigentlich hätte ich bei Anwesenheit von $K^{\cdot}$ und OH' eine starke Bromabsorption erwartet. Also hätte auch metallisches Silber oder wenigstens ein in Natriumthiosulfat nicht lösliches oder zersetzliches Silbersubbromid gebildet werden sollen.

Weitere Versuche lieferten mehr Material für diese Fragen.

Versuch 36.

Ein Parallelversuch zum vorigen unter gleichen Bedingungen.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,034 Volt. Beim Belichten fiel das Potential geradlinig in 6 Min. auf — 0,37 Volt, erreichte in weiteren 11 Min. mit — 0,419 Volt

die Minimallage und 51 Min. später mit — 0,425 Volt das Minimum. Im Dunkeln über Nacht stieg bei ruhender Lauge das Potential auf + 0,033 Volt.

Der chemische Bromnachweis im Ablauf gelang mir nur während der Minimallage.

Die Wiederbelichtung begann ich bei — 0,035 Volt. Der Potentialverlauf war eigentümlich. In der ersten Minute fiel das Potential auf — 0,068 Volt, stieg in der folgenden auf — 0,055 Volt, in 4 Min. auf — 0,035 Volt und fiel nun in 36 Min. geradlinig auf — 0,365 Volt. 23 Min. später trat die Kurve in die Minimallage mit — 0,405 Volt ein und erreichte 54 Min. danach bei — 0,419 Volt das Minimum, das 8 Min. konstant blieb. Das Abklingen im Dunkeln entsprach Versuch 35: nach 122 Min. maß ich — 0,096 Volt.

Darauf belichtete ich wieder und erhielt dieselbe Kurve wie bei der zweiten Wiederbelichtung von Versuch 35. Das Minimum betrug — 0,424 Volt.

In allen Fällen konnte ich Brom im Ablauf chemisch nachweisen, aber immer nur nach Eintritt des Potentials in die Minimallage. Die Ablaufpotentiale zeigten zu geringe Änderungen, als daß ich daraus einen Schluß auf die chemische Veränderung der Lösung hätte ziehen können.

Die Probe mit 0,1 n Bromkaliumlösung ergab die Abwesenheit von metallischem Silber auch nach der Behandlung der Elektrode mit Natriumthiosulfat.

Auch in der Anlauffarbe der lichtempfindlichen Schicht stimmten die beiden Versuche überein.

Es ist nach allem gar kein Zweifel möglich, daß noch andere Vorgänge hier im Licht stattfanden als die Bromabsorption durch das Alkali. Welcher Art diese Vorgänge sein könnten, darüber geben die weiteren Potentialmessungen sowie analytische Versuche, über die ich später berichte, Anhaltspunkte.

Dem genaueren Studium der Vorgänge beim Belichten von Bromsilber unter Kalilauge dienten noch weitere Versuche.

Versuch 37.

Ein Parallelversuch zum vorigen unter denselben Bedingungen.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,019 Volt. Beim Belichten fiel das Potential anfangs langsam — in 1 Min. auf — 0,029 Volt — darauf während der nächsten 4 Min. steiler und geradlinig auf — 0,258 Volt. Abgesehen von einer kleinen Unregelmäßigkeit bog nunmehr die Kurve in 18 Min. gleichmäßig in die Minimallage ein, die bei — 0,365 Volt begann und 16 Min. später bei — 0,376 Volt das Minimum aufwies. Jetzt stieg das Potential in 30 Min. auf — 0,357 Volt. Im Dunkeln erreichte es über Nacht + 0,052 Volt bei ruhender Lauge.

Das Anfangsdunkelpotential für die Wiederbelichtung fand ich bei — 0,015 Volt in strömender Lösung. Beim Belichten erhielt ich einen sonderbaren Potentialverlauf. Zuerst zeigte das Potential nacheinander die folgenden Werte:

+ 0,002	Volt	nach	2	Minuten
+ 0,01	„	„	2	„
+ 0,016	„	„	1	„
+ 0,023	„	„	2	„
+ 0,022	„	„	10	„

Darauf bog die Kurve stetig in die Richtung der negativen Potentiale um und erreichte nach 13 Min. — 0,15 Volt und 14 Min. später die Minimallage mit — 0,199 Volt. Das Minimum fand ich 28 Min. später bei — 0,208 Volt. Beim Verdunkeln stieg das Potential zuerst sanft, dann steiler, schließlich wieder sanfter auf — 0,02 Volt in 52 Min.[13]) (vgl. S. 65), worauf in 31 Min.

[13]) Während der letzten 26 Min. strömte die Lauge nicht durch die Küvette.

ein leichter Abfall auf — 0,028 Volt bei fließender Lösung erfolgte. Dieses Potential blieb 15 Min. konstant.

Wie bisher konnte ich auch hier Brom im Ablauf nur in der Minimallage chemisch nachweisen; beim Wiederbelichten gelang das schon kurz vorher. Da aber dabei die Kurve einen ganz abnormen Verlauf nahm, so konnte ich diesem früheren Auftreten von Brom im Ablauf keine besondere Bedeutung beimessen. Die erwähnte Abnormität führe ich auf die Anwesenheit solcher Stoffe zurück, die ausgeschiedenes Brom der Potentialbildung entziehen können, so daß lediglich Reduktionsprodukte des Bromsilbers zur Potentialbildung beitragen. Da käme eigentlich nur Silberoxyd in Frage. Weitere Versuche gaben darüber Aufschluß.

Nach Beendigung des Versuches stellte ich die Abwesenheit metallischen Silbers durch Potentialreaktion in 0,1 n Bromkaliumlösung fest und fand, daß sich die Schicht in Natriumthiosulfat glatt ohne Rückstand auflöste.

Die Potentialmessung im Ablauf verlief ergebnislos.

Versuch 38.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug + 0,001 Volt. Die Potentialkurve unterschied sich in ihrer Form von den bisherigen lediglich durch den langsamen Übergang in die Minimallage. In der ersten Minute fiel das Potential auf — 0,007 Volt, in den folgenden 3 Min. fast geradlinig bis — 0,156 Volt. 52 Min. später erreichte es mit — 0,368 Volt die Minimallage und 45 Min. danach mit — 0,378 Volt das Minimum. Lichtschwankungen, nicht aber Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit der Lauge waren an der Kurve erkennbar.

Wie immer konnte ich Brom im Ablauf nur in der Minimallage chemisch nachweisen.

Im Dunkeln stieg bei ruhender Lösung das Potential während 48 Std. auf + 0,03 Volt, fiel aber dann in strömender Lösung wieder auf — 0,019 Volt. Im ersten Ablauf hierbei war natürlich Brom chemisch nachweisbar, später nicht mehr.

Auf eine erneute Belichtung reagierte die Schicht nur schwach, im Anfang ähnlich wie bei Versuch 37 (S. 68). Zuerst fand ich einen Anstieg auf + 0,015 Volt in 13 Min., dann einen Abfall auf — 0,017 Volt in 70 Min. Im Dunkeln dagegen fiel nunmehr das Potential auf — 0,058 Volt in 2 Min. und stieg darauf langsam auf — 0,038 Volt in 47 Min.

Der chemische Bromnachweis im Ablauf blieb unsicher.

Die Messung der Ablaufpotentiale verlief resultatlos.

Die Abwesenheit metallischen Silbers wies ich durch die Potentialreaktion sowie durch vollständiges Auflösen der Schicht im Natriumthiosulfat nach.

Die hier beobachtete Abnormität des Potentialverlaufs beim Wiederbelichten deute ich ebenso wie bei Versuch 37. Das entstandene Belichtungsprodukt muß im Licht beständig sein, aber auch im Dunkeln nicht nur unveränderlich sein, sondern auch noch gebildet werden, wie metallisches Silber bei der photographischen Entwicklung. Diesen Anforderungen genügt eigentlich nur Silberoxyd, Ag_2O. Weiteres Material lieferten die folgenden Versuche.

Versuch 39.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,025 Volt. Innerhalb 1 Min. ging beim Belichten das Potential über — 0,01 Volt wieder auf — 0,025 Volt, in der nächsten Minute auf — 0,107 Volt. Nach einem Knick fiel nun die Kurve geradlinig in 10 Min. auf — 0,275 Volt und erreichte in weiteren 20 Min. mit — 0,345 Volt die Minimallage. Wieder 20 Min. später fand ich bei — 0,35 Volt das

Minimum, das 12 Min. konstant blieb. Im Dunkeln stieg das Potential in 74 Min. auf —0,03 Volt und blieb dann während 20 Min. Beobachtungszeit auf diesem Werte.

Beim Wiederbelichten erhielt ich eine Potentialkurve, die der ersten Belichtungskurve ähnlich war. 40 Min. Belichtung brachten den Eintritt in die Minimallage mit —0,34 Volt und weitere 9 Min. das Minimum mit —0,347 Volt. Im Dunkeln stieg das Potential wieder in 75 Min. auf —0,038 Volt und über Nacht bei ruhender Lösung auf —0,028 Volt.

Die zweite Wiederbelichtung ging vom Anfangsdunkelpotential —0,037 Volt aus und ergab eine Kurve ähnlich der von Versuch 37 (S. 68 Tabelle). Das Potential stieg in 5 Min. auf 0 und in weiteren 3 Min. auf +0,003 Volt und fiel nun in 22 Min. auf —0,015 Volt. In den nächsten 17 Min. fiel es noch auf —0,198 Volt und erreichte mit —0,288 Volt nach 23 Min. die Minimallage. Eine Unterbrechung der Belichtung während einer Minute ergab einen Potentialanstieg auf —0,255 Volt. Aber schon nach 5 Min. fand ich —0,295 Volt und 33 Min. später das Minimum mit —0,328 Volt. Das Ansteigen im Dunkeln erfolgte sanft und stetig.

Der chemische Bromnachweis gelang nur in der Minimallage.

Die Potentialreaktion in 0,1 n Bromkaliumlösung ergab Abwesenheit metallischen Silbers.

Von

Versuch 40

konnte ich nur die Kurve der ersten Belichtung zum Vergleich mit den übrigen Versuchen heranziehen, da später durch Undichtigkeit der Küvette die Potentiale wesentlich beeinflußt wurden.

Versilberungszeit: 1 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug —0,018 Volt. Beim Belichten fiel das Potential während $3\frac{1}{2}$ Min. gerad-

linig bis —0,27 Volt und erreichte 6½ Min. später mit dem Minimum von —0,348 Volt die Minimallage. Nach einer Konstanz von 2 Min. stieg die Kurve geradlinig sanft an. Beim Verdunkeln stieg sie nun mit scharfem Knick gegen die bisherige Richtung steil an und näherte sich in ihrer Richtung später allmählich der Abszissenaxe, schnitt diese, stieg noch bis +0,003 Volt, kehrte dann um und erreichte innerhalb 53 Min. über —0,008 und —0,017 Volt endlich —0,018 Volt. Diese Unregelmäßigkeit führe ich schon auf Undichtigkeit der Küvette zurück, obwohl dieser Umstand sich erst später deutlich erkennen ließ.

Der chemische Bromnachweis im Ablauf war selbst in der Minimallage sehr undeutlich; ebensowenig gaben die Ablaufpotentiale über Veränderungen der Lösung Aufschluß.

Es war nun zweifellos interessant und wichtig, sich über den Einfluß der Schichtdicke auch hier Kenntnis zu verschaffen. Dazu stellte ich die folgenden Versuche mit stark wechselnder Dicke der Schicht an.

Versuch 41.

Versilberungszeit: 10 Minuten.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 10 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug —0,035 Volt. Beim Belichten zeigte sich anfangs keine Änderung, dann aber fiel das Potential in 11½ Min. auf —0,34 Volt, erreichte 3½ Min. später die Minimallage mit —0,377 Volt und 4 Minuten darauf mit —0,387 Volt das Minimum, worauf es in 7½ Min. wieder auf —0,38 Volt stieg. Im Dunkeln stieg das Potential 39 Min. lang fast geradlinig bis —0,085 Volt, in den nächsten 33 Min. nur bis —0,048 Volt, wo es 16 Min. konstant blieb.

Damit begann ich die erste Wiederbelichtung, bei der, wie immer in solcher kurzen Folge von Belichtungen, die

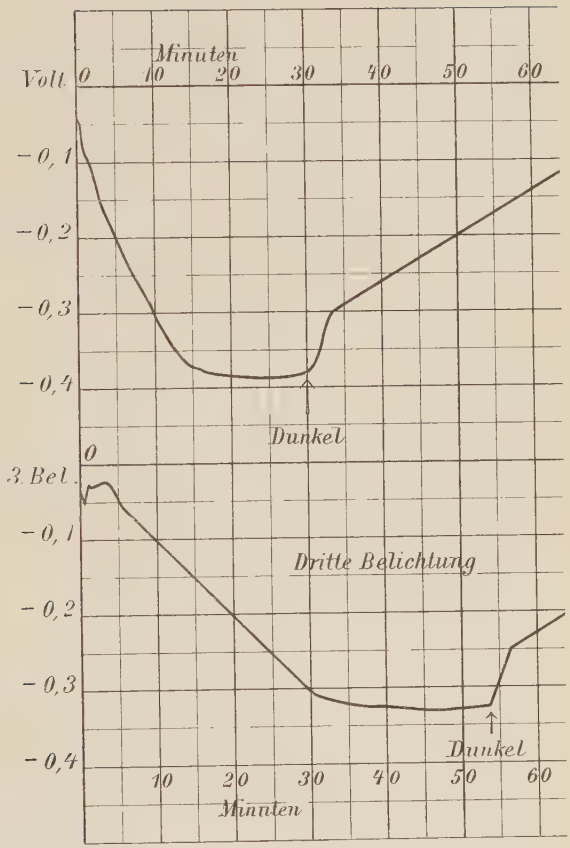
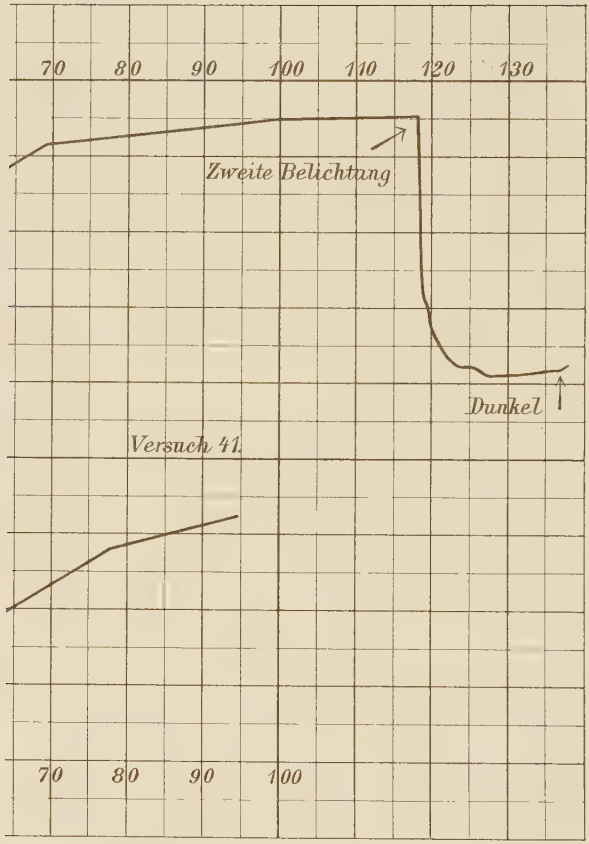


Fig. 8. Kurven der Belichtungen und d



es Abklingens im Dunkeln für Versuch 41.

Empfindlichkeit der Schicht erhöht erschien. Nach $1\frac{1}{2}$ Min. fand ich $-0{,}30$ Volt, $7\frac{1}{2}$ Min. später als Beginn der Minimallage das Minimum mit $-0{,}387$ Volt, worauf das Potential in 7 Min. auf $-0{,}38$ Volt stieg. Im Dunkeln erreichte das Potential über Nacht $+0{,}01$ Volt bei ruhender Lauge.

Der chemische Bromnachweis im Ablauf gelang mir wie immer nur in der Minimallage. Sofort nach dem Verdunkeln unter Berücksichtigung der Entleerungszeit der Küvette (s. S. 33) war er nicht mehr möglich.

Die Potentialmessung im Ablauf war erfolglos.

Die scheinbare Unempfindlichkeit der Schicht im Anfang der ersten Belichtung ließ vermuten, daß die Dichte der Schicht der Diffusion hinderlich war. Das fand seine Erklärung in der Anwendung von Benzinkautschuklösung zum Dichten der Küvette, denn Zusätze der Art veranlassen die Bildung eines sehr dichten Silberüberzuges beim Versilbern.

Auch der Anfang der dritten Belichtung zeigte Unregelmäßigkeiten, die ich aber eher nach S. 69/70 als Folgen der Anwesenheit von Silberoxyd bei Mangel an Brom deuten will. Das Anfangsdunkelpotential betrug $-0{,}035$ Volt. Der Verlauf der Belichtungskurve ist aus nebenstehender Figur am besten zu erkennen. Erst nach $4\frac{1}{2}$ Min. Belichtung begann der normale Abfall, in dem die Kurve nach 26 Min. mit $-0{,}31$ Volt die Minimallage und 16 Min. später mit $-0{,}33$ Volt das Minimum erreichte. Nach einem Anstiege auf $-0{,}324$ Volt in 7 Min. verdunkelte ich und fand ein sanftes Abklingen auf $-0{,}076$ Volt nach 41 Min.

Der chemische Bromnachweis gelang auch hier nur in der Minimallage.

Natriumthiosulfatlösung hinterließ beim Lösen der Schicht einen Rückstand, den Farmerabschwächer sofort entfernte.

Die 14 Std. dauernde Berührung der Schicht mit der Kalilauge nach der zweiten Belichtung konnte nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit der Schicht bleiben. Obendrein lag die Möglichkeit vor, daß bei dieser dünnen Schicht das Licht im Verhältnis zur vorhandenen Menge Bromsilber viel mehr davon zersetzte als bei einer dicken Schicht. Hatten sich also hier die unlöslichen Belichtungsprodukte angereichert, so mußte sich im Licht zwischen diesen und dem noch unzersetzten Bromsilber ein Gleichgewicht einstellen, dem anscheinend in der zweiten Belichtung die Schicht nahe gekommen war. Eine neue Belichtung hätte also eine Änderung des Potentialminimums nicht hervorbringen können. Da ich eine solche Änderung aber wahrnahm, so mußte ich annehmen, daß die Kalilauge die Umkehr der Lichtreaktion verhinderte, also nach Art der Entwickler wirkte. Weiteres Beobachtungsmaterial lieferten mir die folgenden Versuche.

Versuch 42.

Versilberungszeit: 10 Min.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 ccm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,022 Volt. Beim Belichten stieg das Potential zuerst in 1 Min. auf — 0,016 Volt, um dann in normaler Weise in 9 Min. fast geradlinig auf — 0,378 Volt abzufallen. 3 Min. später erreichte es mit — 0,406 Volt die Minimallage und 6 Min. danach mit —0,417 Volt das Minimum. Im Licht stieg es nun bis —0,409 Volt in 11 Min. — Im Dunkeln stieg das Potential zuerst steil, dann sanfter, schließlich fast parallel der Abszissenaxe, in 127 Min. auf — 0,046 Volt.

Beim Wiederbelichten fiel das Potential in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,32 Volt. In welligem Verlaufe erreichte die Kurve nach 7 Min. mit — 0,424 Volt die Minimallage und nach weiteren 11 Min. mit — 0,435 Volt das Minimum, von dem aus sie geradlinig in 14 Min. auf — 0,426 Volt

anstieg. Das Abklingen im Dunkeln entsprach dem ersten; nach 67 Min. bei — 0,086 Volt brach ich den Versuch ab.

Überraschenderweise lag hier das Minimum tiefer als bei der ersten Belichtung.

Brom konnte ich wie bisher im Ablauf nur während der Minimallage nachweisen.

Durch Potentialreaktion in 0,1 n Bromkaliumlösung wies ich die Abwesenheit von metallischem Silber nach. Trotzdem hinterließ Natriumthiosulfatlösung einen Rückstand, den Farmerabschwächer glatt löste. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten erheischten weitere Versuche.

Versuch 43.

Ein Parallelversuch unter den gleichen Vorbedingungen.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,023 Volt. Beim Belichten fiel das Potential geradlinig in 1 Min. auf — 0,168 Volt. Dann bog die Kurve nach 11 Min. mit — 0,318 Volt, dem Minimum, in die Minimallage ein. Während der nächsten 21 Min. stieg das Potential wieder bis — 0,296 Volt. Im Dunkeln fiel das Potential zuerst in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,30 Volt, in der nächsten $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,31 Volt; nun kehrte die Kurve um und zeigte das bekannte gleichmäßige Ansteigen, mit dem sie über Nacht + 0,02 Volt bei ruhender Lösung erreichte.

Bei erneutem Durchlaufen der Kalilauge sank das Potential im Dunkeln wieder auf — 0,028 Volt, womit ich die zweite Belichtung begann. Bei dieser fiel die Kurve zuerst steil ab, in $\frac{1}{2}$ Min. bis — 0,166 Volt. Der folgende Teil entsprach fast einem Viertelkreis und trat nach 16 Min. mit — 0,313 Volt in die Minimallage ein. Das Minimum selbst fand ich 27 Min. später bei — 0,345 Volt, worauf das Potential in 6 Min. auf — 0,338 Volt stieg. Im Dunkeln ging das Potential erst auf — 0,328

Volt in $\frac{1}{2}$ Min., fiel dann auf — 0,344 Volt, um endlich normal abzuklingen.

Die Messung der Ablaufpotentiale blieb wieder ohne Ergebnis.

Die Probe auf metallisches Silber fiel negativ aus.

Versuch 44.

Unter denselben Vorbedingungen angestellt wie Versuch 42, ergab merkwürdige Unregelmäßigkeiten im Potentialverlauf.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,018 Volt. Beim Belichten maß ich nach $\frac{1}{2}$ Min. — 0,15 Volt, darauf bog die Potentialkurve zuerst langsam und nach einer unerklärlichen Unregelmäßigkeit[14]) rascher in die Minimallage mit — 0,35 Volt nach 10 Min. ein. Das Minimum fand ich $7\frac{1}{2}$ Min. später mit — 0,361 Volt. Eine inzwischen aufgetretene Lichtstörung konnte man an der Kurve nicht erkennen. In mehreren Absätzen stieg die Potentialkurve nun auf — 0,347 Volt in 7 Min. Im Dunkeln maß ich während $1\frac{1}{2}$ Min. nacheinander die Potentiale — 0,34 und — 0,362 Volt, dann stieg die Kurve in normaler Weise an und erreichte über Nacht bei ruhender Lösung + 0,02 Volt.

Beim Durchlaufen der 0,1 n Kalilauge durch die Küvette stellte sich das Potential auf — 0,03 Volt ein. Hier setzte die zweite Belichtung ein, deren Potentialkurve der vorigen ähnlich war, sogar auch die Unregelmäßigkeiten beim Übergang zur Minimallage zeigte. Die gefundenen Hauptwerte waren folgende:

Erster Abfall bis — 0,19 Volt in 1 Sekunde.

Umbiegen in die Minimallage nach 20 Min. mit — 0,412 Volt.

---

[14]) Nach — 0,316 Volt: $\frac{1}{2}$ Min. später — 0,312 Volt und nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Min. — 0,34 Volt.

Minimum nach 14 Min. bei — 0,425 Volt.

Anstieg im Licht noch bis — 0,419 Volt in 9 Min. Beim Verdunkeln durchlief das Potential innerhalb 1½ Min. nacheinander folgende Werte: — 0,049; — 0,415; — 0,418; — 0,419; — 0,418; — 0,417; — 0,414 Volt, um nun normal anzusteigen.

Die Unregelmäßigkeiten während der Belichtung waren mir wie gesagt unverständlich, dagegen ließ die Umkehr der Kurve beim Verdunkeln auf die Bildung von Hypobromit schließen, das im Lichte sonst sofort zerfiel.

Metallisches Silber war auch hier nicht vorhanden.

Versuch 45.

Versilberungszeit: 2 Min.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Die Schicht war also sehr dünn. Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,019 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in ½ Min. auf — 0,13 Volt. Nun erreichte die Kurve im Bogen nach 6½ Min. — 0,278 Volt, fiel in 20 Min. geradlinig auf — 0,384 Volt und trat schließlich in anfangs sanfterem, später steilerem Abfall nach 27 Min. mit — 0,50 Volt in die Minimallage ein, die 48 Min. später bei — 0,523 Volt das Minimum enthielt. In den nächsten 10 Min. stieg das Potential auf — 0,513 Volt. Beim Verdunkeln stieg es zuerst steil, später sanfter an und erreichte über Nacht bei stehender Lösung + 0,002 Volt.

Beim Durchströmen der Kalilauge stellte sich das Potential — 0,029 Volt konstant ein, womit ich die zweite Belichtung begann. In 1 Min. fiel das Potential auf — 0,23 Volt. Die Minimallage wurde nach 57 Min. mit — 0,495 Volt erreicht. Das tiefste gemessene Potential in immer stetigem Abfall betrug — 0,514 Volt, ohne daß damit das Minimum erreicht gewesen wäre. Eine Lichtstörung markierte sich in der Kurve, eine kurze Unter-

brechung des Durchlaufs der Kalilauge dagegen blieb ohne Einfluß auf den Potentialverlauf. Um so eigenartiger erschien der Anstieg im Dunkeln, der in 4 scharf voneinander abgesetzten Abschnitten stattfand:

1. von — 0,514 Volt auf — 0,44 Volt in 1 Min.
2. „ — 0,44 „ „ — 0,349 „ „ 32 „
3. „ — 0,349 „ „ — 0,144 „ „ 13 „
4. „ — 0,144 „ „ — 0,118 „ „ 33 „

Eine Erklärung für dieses Verhalten fehlt.

Die Abwesenheit metallischen Silbers stellte ich durch Potentialmessung fest. Der von Natriumthiosulfat hinterlassene Rückstand war bedeutender als bisher und löste sich in Farmerabschwächer leicht.

Die Messung der Ablaufpotentiale führte zu keinem Ergebnis.

Zur Kontrolle diente:

Versuch 46.

Versilberungszeit: 2 Min.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand. Gefällsdraht mit direkter Ablesung bis 0,001 Volt.[15])

Diesen verwendete ich bei allen folgenden Versuchen. Diese Einrichtung hatte weniger den Zweck, die Messung genauer zu gestalten, indem dadnrch der unsichere Faktor der Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers beseitigt wurde, vielmehr sollte sie die Polarisation durch den wennauch noch so kleinen Meßstrom vermindern.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,028 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in 1 Min. auf — 0,148 Volt, erreichte nach 25 Min. mit — 0,50 Volt die Minimallage und 9½ Min. später das Minimum mit — 0,508 Volt. In 11 Min. stieg nun das Potential auf — 0,503 Volt. Eine

[15]) Vgl. S. 52, Anm. 12.

kurze Lichtunterbrechung blieb auf den Verlauf des Potentials ohne Einfluß. Im Dunkeln stieg das Potential äußerst rasch, dann langsamer, eine Strecke geradlinig an, zuletzt änderte es sich kaum mehr. Über Nacht bei stehender Lösung erreichte es — 0,014 Volt.

Bei erneutem Durchlaufen der Kalilauge fiel das Potential wieder auf — 0,034 Volt im Dunkeln. Von diesem Werte ging die zweite Belichtung aus. Bis — 0,39 Volt fiel die Potentialkurve fast geradlinig in $9\frac{1}{2}$ Min. und trat damit in die Minimallage ein. Das Minimum selbst war mit — 0,513 Volt nach 89 Min. noch nicht erreicht. Die Schicht erwies sich überraschenderweise als empfindlich gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigknit, wie aus folgenden Werten hervorging, die das Potential bei beschleunigtem Durchlauf im Abstand von 1 Min. durchlief: — 0,498 und — 0,493 Volt; bei verlangsamtem Durchlauf fiel es in 1 Min. auf — 0,505 Volt und stellte sich bei wieder beschleunigtem Durchlauf in 2 Min. auf — 0,498 Volt ein. Im Dunkeln fand rascher Potentialanstieg statt.

Durch Potentialmessung stellte ich die Abwesenheit metallischen Silbers fest, und auch sonst entsprach der Versuch in seinem Ergebnis dem vorigen.

Wegen der verschiedenen Unregelmäßigkeiten, die ich bei den letzten Versuchen mit dünnen Bromsilberschichten beobachtete, stellte ich noch zwei Versuche mit dicken Schichten an, um festzustellen, ob die Unregelmäßigkeiten für die dünnen Schichten charakteristisch waren, oder ob sie in der Versuchsanordnung ihre Ursache hatten.

Versuch 47.

Versilberungszeit: $\frac{1}{2}$ Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,03 Volt. Beim Belichten nahm die Potentialkurve einen durchaus normalen

Verlauf, dessen Hauptpunkte ich in einer kleinen Tabelle zusammenstelle:

fast geradliniger Abfall bis	— 0,398 Volt	in	$11\frac{3}{4}$ Min.
Eintritt in die Minimallage bei	— 0,427 „	nach	5 „
Minimum	„ — 0,429 „	„	3 „
Anstieg auf	— 0,426 „	in	10 „
Konstanz	„ — 0,426 „	während	$3\frac{3}{4}$ „

Der Anstieg im Dunkeln war anfangs steil, dann allmählich sanfter bis — 0,03 Volt nach 232 Min. Nach 17 Std. fand ich in ruhender Lösung — 0,003 Volt. Bei erneutem Durchlaufen der Lösung maß ich — 0,028 Volt. Eine Wiederbelichtung bot das gewohnte Bild ohne Unregelmäßigkeiten.

Versuch 48.

Versilberungszeit: 2 Std.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Bromieren dieser sehr dicken Schicht dauerte 4 Std. (vgl. S. 42). Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,028 Volt. Beim Belichten durchlief das Potential die Werte + 0,02 und — 0,094 Volt und fiel dann, allmählich etwas sanfter, in 12 Min. auf — 0,382 Volt. Nun bog die Kurve rasch in die Minimallage um, die sie bei — 0,41 Volt nach 9 Min. erreichte. 24 Min. später fand ich bei — 0,419 Volt das Minimum, das 21 Min. konstant blieb. Im Dunkeln trat zuerst ein kleiner Potentialanstieg ein, dann ein Abfall und schließlich der endgültige Anstieg, wie folgende Zusammstellung zeigt:

Potential	nach Min.		Potential	nach Min.
— 0,419		im Licht	— 0,412	$\frac{3}{4}$
— 0,409	2	im Dunkeln	— 0,4125	$\frac{3}{4}$
— 0,4095	1		— 0,4135	1
— 0,410	$\frac{3}{4}$		— 0,414	1
— 0,411	$\frac{1}{4}$		— 0,413	2

Fortsetzung rechts. usw.

Daraus ging hervor, daß ein Teil der erwähnten Unregelmäßigkeiten unabhängig von der Schichtdicke ist, nur die Dauer hing von der Diffusionsgeschwindigkeit ab. Die Ablaufpotentiale zeigten auch hier fast keine Änderungen.

Da bei den Versuchen mit dünner Schicht der Rückstand, der nach dem Auflösen der Schicht in Natriumthiosulfat blieb, bedeutender war, als bei den Versuchen mit dicker Schicht, so lag der Gedanke nahe, daß diese Erscheinung in der größeren Durchsichtigkeit der Schicht ihren Grund hatte. Es müßte also möglich sein, eine dünne Schicht, die auch durch die unlöslichen Belichtungsprodukte nicht vor weiterer Strahlung geschützt ist, durch lange Belichtung völlig unempfindlich gegen Licht zu machen. Zur experimentellen Prüfung dieses Gedankens stellte ich die folgenden beiden Versuche an.

Versuch 49.

Versilberungszeit: 2 Min.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,028 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in $\frac{1}{4}$ Min. auf — 0,13 Volt und in weiteren $11\frac{3}{4}$ Min. fast geradlinig auf — 0,426 Volt. Mit — 0,487 Volt erreichte es nun nach $14\frac{3}{4}$ Min. die Minimallage und 48 Min. später bei — 0,503 Volt das Minimum. In einer Stunde stieg das Potential dann im Licht wieder auf — 0,485 Volt. Darauf blieb die Schicht 4 Tage im Dunkeln mit ruhender Kalilauge in Berührung.

Bei neuem Durchlauf der Lösung maß ich im Dunkeln — 0,04 Volt. Unter erneuter Belichtung fiel das Potential in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,05 Volt, stieg in 8 Min. auf — 0,031 Volt und pendelte nun in den folgenden 245 Min. zwischen — 0,031 Volt und — 0,085 Volt hin und her, während ich die Stromstärke in der Bogenlampe zwischen 10 und 16 Amp. wechseln ließ. Im Dunkeln durchlief es die folgenden Werte:

Potential	nach Min. Dunkelheit.
— 0,07 Volt	1,
— 0,08 „	2,
— 0,078 „	28.

Bei erneuter Belichtung am folgenden Tage beobachtete ich dieselben Erscheinungen. Beim Vermindern des Abstandes der Bogenlampe mit 10 Amp. auf 25 cm stieg das Potential plötzlich auf — 0,01 Volt und fiel innerhalb von 3 Std. wieder auf — 0,088 Volt.

Durch Potentialreaktion stellte ich die Abwesenheit von metallischem Silber fest. Es waren also offenbar wieder unempfindliche Belichtungsprodukte bei Brommangel vorhanden. (Vgl. S. 70.)

Die erneute Bromierung der Schicht zeigte, daß nur wenig bromaufnehmender Stoff da war, denn die Kurve fiel nur ganz kurze Zeit und ging dann der Abszissenaxe parallel (vgl. S. 41/42).

Die Belichtung dieser Schicht bot nichts Neues. Nach der Belichtung stellte ich in bekannter Weise die Abwesenheit metallischen Silbers fest. Indessen konnte ich es nach Behandlung der Schicht mit Natriumthiosulfat nachweisen (vgl. S. 47).

Eine erneute Bromierung dieser Schicht bot das gleiche Bild wie die letzte.

Zur Kontrolle diente:

Versuch 50.

Ein Parallelversuch zum vorigen unter denselben Bedingungen.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,0205 Volt. Beim Belichten fiel es fast geradlinig auf — 0,457 Volt in 4 Min., erreichte 4 Min. später die Minimallage mit — 0,5005 Volt und 46 Min. später das Minimum mit — 0,518 Volt. Im Dunkeln ergab sich ein Potentialsprung

auf — 0,44 Volt in $\frac{1}{2}$ Min., und über Nacht erreichte in stehender Lösung die Elektrode das Potential — 0,019 Volt.

Bei erneutem Durchlaufen der Kalilauge stellte sich das Potential — 0,033 Volt ein. Die Kurve fiel während der zweiten Belichtung nun geradlinig auf —0,295 Volt in 2 Min. und bog nach 14 Min. mit — 0,5 Volt in die Minimallage ein, in der ich 23 Min. später bei — 0,51 Volt das Minimum fand. Während der nächsten 123 Min. stieg mit Schwankungen das Potential auf — 0,473 Volt an. Beim Verdunkeln fand ich nach $\frac{1}{2}$ Min. — 0,404 Volt und nach 16 Std., während deren die Lösung nicht durch die Apparatur lief, — 0,02 Volt.

Ohne die Flüssigkeit strömen zu lassen, nahm ich nun die zweite Wiederbelichtung vor. Die Bogenlampe mit 10 Amp. stand in 25 cm Abstand vor der Elektrode. Das Potential fiel fast geradlinig in 8 Min. auf — 0,525 Volt, in weiteren 2 Min. aber nur bis — 0,529 Volt. Jetzt ließ ich die Lösung wieder die Apparatur durchfließen und beobachtete ein steileres Abfallen der Potentialkurve, die in 7 Min. nun — 0,568 Volt erreichte. Die Erhöhung der Lichtstärke der Bogenlampe durch Einschalten von 16 Amp. hatte einen Potentialanstieg auf — 0,428 Volt in 64 Min. zur Folge. Auf eine kurze Störung der Belichtung durch Einsetzen neuer Kohlen in die Lampe reagierte die Schicht nicht. Das Potential bewegte sich während der nächsten 51 Min. in den Grenzen von — 0,416 bis — 0,449 Volt. Im Dunkeln stieg es in 1 Min. auf — 0,354 Volt, dann aber in 49 Min. nur auf — 0,330 Volt. Gegen Änderungen in der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung blieb die Schicht unempfindlich.

Ich belichtete nun wieder, und zwar betrieb ich die Bogenlampe in 25 cm Abstand von der Elektrode 3 Min. lang mit 10 Amp., dann mit 14 Amp. und fand folgende Werte:

Anfangsdunkelpotential		— 0,330	Volt,
nach	$\frac{1}{4}$ Min. Belichtung	— 0,352	„
„	$2\frac{3}{4}$ „ „	— 0,372	„
„	2 „ „	— 0,368	„
„	$\frac{1}{2}$ „ „	— 0,370	„

Im Dunkeln stieg das Potential wieder in $\frac{1}{4}$ Min. auf — 0,333 Volt, dann in $76\frac{3}{4}$ Min. auf — 0,128 Volt.

Nunmehr belichtete ich diese Schicht wieder mit der Bogenlampe in 25 cm Abstand, wobei die Stromstärke 10 Amp. betrug.

Die Potentialkurve fiel zuerst geradlinig in 1 Min. auf — 0,334 Volt und ging sofort mit einem Knick in die Minimallage über. Bei — 0,377 Volt nach 24 Min. fand ich das Minimum, nachdem ich kurz zuvor die Lösung rasch abgelassen und durch frische ersetzt hatte. 27 Min. später bei — 0,363 Volt verdunkelte ich. Das Potential stieg sofort auf — 0,323 Volt in $\frac{1}{2}$ Min., dann sanfter auf — 0,113 Volt in 23 Min. und blieb dort 3 Min. konstant.

Eine erneute Belichtung unter denselben Bedingungen ergab folgende Hauptwerte:

Potential		nach Min.	
— 0,24	Volt	1,	
— 0,345	„	21	(Minimum),
— 0,31	„	11,	
— 0,63	„	über Nacht, im Dunkeln,	

bei stehender Kalilauge.

Durch Potentialmessung stellte ich nun die Abwesenheit metallischen Silbers fest. Auch die Bromierung ergab eine darauf hinweisende Kurve, deren Abfall gering war.

Diese Schicht unterwarf ich wieder der Belichtung unter 0,1 n Kalilauge mit der 10 Amp.-Bogenlampe in 50 cm Abstand. Die erhaltene Potentialkurve war der der ersten Belichtung (s. S. 82/83) ähnlich und ergab folgende Hauptwerte:

geradliniger Abfall auf	— 0,330 Volt	in	2 Min.,
Eintritt in die Minimallage	— 0,422 „	nach	$5\frac{1}{2}$ „
Minimum	— 0,474 „	„	$67\frac{1}{2}$ „
Verdunkeln bei	— 0,465 „	„	$20\frac{3}{4}$ „
im Dunkeln	— 0,410 „	„	1 „
	— 0,378 „	„	$1\frac{3}{4}$ „
	— 0,008 „	über Nacht.	

Auch hier fand ich kein metallisches Silber, auch nach der Behandlung der Schicht mit Natriumthiosulfat nicht.

Damit schloß ich die Versuche mit 0,1 n Kalilauge ab und will im Folgenden zusammenstellen, was sie über die Lichtzersetzung des Bromsilbers zu Tage gefördert haben. Zu diesem Zwecke stelle ich nochmals die wichtigsten Werte in einer Tabelle zusammen. (Vgl. S. 86—91).

Wenn man die Werte von den verschiedenen Versuchen und die der einzelnen Phasen der Zersetzung des Bromsilbers im Licht unter 0,1 n Kalilauge vergleicht, so fällt sofort auf, daß den einzelnen Phasen eine sehr verschiedene Dauer zukam. Ja wenn ich bei einer Schicht mehrere Belichtungen hintereinander vornahm, so unterschieden sich die sich entsprechenden Phasen in ihrer Dauer oft wesentlich.

Aber nicht nur in dieser Hinsicht, sondern auch in der Lage der charakteristischen Potentiale stellte ich bedeutende Unterschiede fest, auch wenn die Versuchsbedingungen dieselben waren.

Den geringsten Schwankungen unterlag das Anfangsdunkelpotential, das zwischen + 0,001 Volt und — 0,048 Volt variierte.

Der erste geradlinige Abfall im Licht war schon vielen Unregelmäßigkeiten unterworfen. Er zeigte aber außerdem sehr wechselnde Endpotentiale, die ich jedoch in hauptsächlich zwei Gruppen sondern kann: in Potentiale bei — 0,33 Volt und bei — 0,16 Volt. Andere Werte waren äußerst selten.

Versuch Nr.		35			36		
Belichtung Nr.		1	2	3	1	2	3
Anfangsdunkelpotential Volt		—0,027	—0,02	— 0,025	—0,034	— 0,035	— 0,096
Lichtquelle	Amp.	10	10	10	10	10	10
	Abstand cm	50	50	50	50	50	50
Belichtungskurve	Geradliniger Verlauf bis	—0,316	— 0,157	—0,30	— 0,37	(- 0,365)	—0,32
	in Minuten	6	3	37	6	(36)	5
	Uebergang in die Minimallage	— 0,393	—0,375	—0,30	—0,419	—0,405	— 0,415
	in Minuten	11	22	0	11	23	17
	Minimum	— 0,400	- 0,388	(— 0 36)	0.425	— 0,419	—0,424
	nach Minuten	15	28	29	51	54	22
	Anstieg danach in	—0,395	—0.386	—	— 0,423	(— 0,419)	(— 0,424)
	Minuten	47½	9	—	14	8	13
Im Dunkeln	Anstieg in	—0,02	—	— 0,094	+0 033	— 0,096	— 0,049
	Minuten	264½	—	105	Nacht	122	Nacht
Versilberungszeit		1 Stunde			1 Stunde		
Ablauf		Brom in der Minimallage chemisch nachweisbar.			Brom ist chemisch in der Minimallage nachweisbar.		
Bemerkungen		Gegen Aenderungen der Durchlaufgeschwindigkeit unempfindlich. Bei Bel. 3 ist das Minimum noch nicht erreicht. Silbermetall abwesend.			Ag-Metall abwesend. Für Belichtung 2: anfangs —0,068 Volt in 1 Minute. —0,055 Volt in 1 Minute. —0,035 Volt in 4 Minuten.		

Eingeklammerte Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne.

Versuch Nr.		37		38	39		
Belichtung Nr.		1	2	1	1	2	3
Anfangsdunkelpotential Volt		−0,019	−0,015	+0,001	−0,025	−0,03	−0,037
Lichtquelle	Amp.	10	10	10	10	10	10
	Abstand cm	50	50	50	50	50	50
Belichtungskurve	Geradliniger Verlauf bis	(−0,258)	s. Seite 68	(−0,156)	−0,107 −0,275	−0,197	s. S. 71 −0,198
	in Minuten	(4)		(3)	$\frac{2}{10}$	6	17
	Uebergang in die Minimallage	−0,365	−0,199	−0,368	−0,345	−0,34	0,288
	in Minuten	18	14	52	20	34	23
	Minimum	−0,376	−0,208	−0,378	−0,35	−0,347	−0,328
	nach Minuten	16	28	45	20	9	39
	Anstieg danach bis	−0,357	−0,197	−0,355	−0,339	−0,335	−0,320
	in Minuten	30	14	74	27	13	9
Im Dunkeln	Anstieg in	+0,052	−0,02	+0,03	−0,03	$\frac{-0,038}{-0,028}$	−0,05
	Minuten	Nacht	26	48 Std.	74	$\frac{75}{\text{Nacht}}$	77
Versilberungszeit		1 Stunde		1 Stunde	1 Stunde		
Ablauf		Brom chemisch kaum nachweisbar in der Minimallage.	Brom chem. in der Minimallage nachweisbar und kurz vorher.		Brom chemisch in der Minimallage nachweisbar.		
Bemerkungen		Abfall i. d. 1. Minute −0,029 Volt.	Metallisches Silber abwesend.	Belichtung 2 s. S. 70.	Dunkelpot. nach der Belichtung 20 Min. konstant		Silbermetall abwesend

Eingeklammerte Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne.

Versuch Nr.		40	41			42	
Belichtung Nr.		—	1	2	3	1	2
Anfangsdunkelpotential Volt		−0,018	− 0,035	−0,048	−0,035	−0,022	−0,046
Lichtquelle	Amp.	10	10	10	10	10	10
	Abstand cm	50	50	50	50	50	50
Belichtungskurve	Geradliniger Verlauf bis	−0,27	−0,34	−0,30	—	− 0,378	−0,32
	in Minuten	$3\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	—	(9) s. S. 74	$\frac{1}{2}$
	Übergang in die Minimallage	−0,348	−0,377	−0,387	−0,31	− 0,406	−0,424
	in Minuten	$6\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	s. S. 73 (26)	3	7
	Minimum	−0,348	−0,387	− 0,387	−0,33	− 0,417	− 0,435
	nach Minuten	0 bis 2	4	0 - 3	16	6	11
	Anstieg danach bis	−0,33	− 0,38	- 0,38	−0,324	− 0,409	−0,426
	in Minuten	$11\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	7	7	11	14
Im Dunkeln	Anstieg in	s. S. 72	−0,085	+0,01	−0,076	− 0,046	−0,086
	Minuten		39	Nacht	41	149	67
Versilberungszeit		1 Std.	10 Minuten			10 Minuten	
Ablauf		Brom nur undeutlich nachweisbar.	Brom in der Minimallage chem. nachweisb.	Brom nach der Minimallage chem. nachweisb.	Brom in der Minimallage chem. nachweisb.	Brom in der Minimallage chemisch nachweisbar	
Bemerkungen					In Thiosulfat unl. Rückstand	Nach Beendigung der Belichtungen ist kein Silbermetall nachweisbar	

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne.

Versuch Nr.	43		44		45		
Belichtung Nr.	1	2	1	2	1		2
Anfangsdunkelpotential Volt	−0,023	−0,028	−0,018	−0,03	−0,019		−0,029
Lichtquelle Amp.	10	10	10	10	10		10
Lichtquelle Abstand cm	50	50	50	50	50		50
Belichtungskurve: Geradliniger Verlauf bis	−0 168	−0,166	−0,15	−0 19	−0,13	−0,384	−0,23
Belichtungskurve: in Minuten	1	½	½	1 Sek.	½	20	1
Belichtungskurve: Uebergang in die Minimallage	−0,318	−0,313	−0,35	−0,412	(−0,278)	0,500	0 495
Belichtungskurve: in Minuten	11	16	10	20	(6½)	27	57
Belichtungskurve: Minimum	−0,318	−0,345	−0,361	−0,425		−0,523	−0,514
Belichtungskurve: nach Minuten	0	27	7½	14		48	39
Belichtungskurve: Anstieg danach bis	−0,296	−0,338	−0,347	−0,419		−0,513	(−0,514)
Belichtungskurve: in Minuten	21	6	7	9		10	(9)
Im Dunkeln: Anstieg bis	+0,02	s. S.	vgl. S. 76/77		−0,42	+0,002	s. S.
Im Dunkeln: in Minuten	Nacht	75/76			2	Nacht	78
Versilberungszeit	10 Min.		10 Min.		2 Minuten		
Ablauf							
Bemerkungen	Wegen des Anstieges im Dunkeln vgl. S. 76. Silbermetall abwesend.		Viele Unregelmäßigkeiten. Silbermetall abwesend.		Rückstand nach Thiosulfatbehandlung größer als bisher. Silbermetall abwesend.		

Die eingeklammerten Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne.

Versuch Nr.		46		47	48	49	
Belichtung Nr.		1	2	—	—	1	2
Anfangsdunkelpotential Volt		- 0,028	—0,034	—0,03	—0,0285	—0,0285	—0,04
Lichtquelle	Amp.	10	10	10	10	10	s. Seite 81/82
	Abstand cm	50	50	50	50	50	
Belichtungskurve	Geradliniger Verlauf bis	—0,148	- 0,39	—0 398	(—0,382)	(—0,426)	
	in Minuten	1	$9\frac{1}{2}$	$11\frac{3}{4}$	(12)	($11\frac{3}{4}$)	
	Uebergang in die Minimallage	—0,50	s. S 79	0,427	—0,41	- 0,487	
	in Minuten	25		5	9	$14\frac{3}{4}$	
	Minimum	—0,508	(—0,513)	—0,429	- 0,419	— 0.505	
	nach Minuten	$9\frac{1}{2}$	(89)	3	24	48	
	Anstieg danach bis	- 0,503	s. S. 79	—0,426	(—0,419	s. S. 81	
	in Minuten	11		10	(21)		
Im Dunkeln	Anstieg in	—0,014	sehr rasch	—0,03	s. S. 80	—	
	Minuten	Nacht		232		—	
Versilberungszeit		2 Minuten		$\frac{1}{2}$ Std.	2 Std.	2 Minuten	
Ablauf							
Bemerkungen		Silbermetall abwesend.				Endbelichtung dünner Schicht. Nach 4 Tagen kein metallisches Silber nachweisbar.	

Eingeklammerte Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne.

Versuch Nr.		50			
Belichtung Nr.		1	2	3	4 ff.
Anfangsdunkelpotential Volt		— 0,0205	— 0,0335	— 0,02	
Lichtquelle	Amp.	10	10	10	10 – 14
	Abstand cm	50	50	25	25
Belichtungskurve	Geradliniger Verlauf bis	— 0,457	— 0,295	— 0,5255	vgl. S. 83—85
	in Minuten	4	2	8	
	Uebergang in die Minimallage	0,5005	0,5		
	in Minuten	4	12		
	Minimum	— 0,518	— 0,51	— 0,568	
	nach Minuten	$46\frac{1}{2}$	$35\frac{1}{2}$	7	
	Anstieg danach bis	s. S. 82/83	— 0,473	s. S. 83	
	in Minuten		125		
Im Dunkeln	Anstieg bis		— 0,404 — 0,02		
	in Minuten		$\frac{1}{2}$ Nacht		
Versilberungszeit		2 Minuten			
Ablauf					
Bemerkungen		Silbermetall abwesend.			

Eingeklammerte Zahlen entsprechen nicht genau der Bezeichnung der Kolumne

Dasselbe ließ sich vom Beginn der Minimallage sagen. Die Potentiale lagen hier bei — 0,3 und — 0,4 Volt, selten anders. Aber auch hier unterschieden sich die verschiedenen Belichtungen derselben Schicht wesentlich.

Selbst das Minimum zeigte keine konstanten Werte, sondern lag in den Grenzen von — 0,318 bis — 0,523 Volt. Der potentialbestimmende Stoff oder die potentialbestimmenden Stoffe wurden also in verschiedener Menge mit verschiedener Geschwindigkeit in den einzelnen Fällen ausgeschieden.

Dabei spielte die physikalische Beschaffenheit der Schicht eine wesentliche Rolle: ihre Dicke, Durchsichtigkeit und Dichte. Der Unterschied im Verlauf der Versuche infolge verschiedener Dicke der Schichten trat ja überall hervor: beim Bromieren (vgl. besonders Versuch 48 gegenüber den anderen) beim Belichten und im Dunkeln danach. Besonders auffällig machten sich beim Belichten vor der Minimallage und im Dunkeln danach die beiden anderen Eigenschaften bemerkbar.

In einem Punkte stimmten alle Versuche überein: in der Abwesenheit von metallischem Silber nach der Belichtung und in der Tatsache, daß Brom im Ablauf nur während der Minimallage chemisch nachweisbar war.

Bei den dünnsten Schichten war der Rückstand, der nach der Behandlung der Schicht mit Natriumthiosulfat blieb, am größten, bei den dickeren immer kleiner. Das Licht zersetzte also das Bromsilber in einer Menge, die von der vorhandenen Bromsilbermenge in weitgehendem Maße unabhängig war. Es schien sich eine Art Gleichgewicht zwischen drei Kräften einzustellen: der Lichtstärke, der Neigung der lichtempfindlichen Substanz zur Zersetzung und dem Bestreben der Belichtungsprodukte, die Zersetzung zum Stillstand zu bringen. Bei dünnen Schichten war die Lichtstärke verhältnismäßig größer,

überwand daher den letzten Faktor leichter als bei dicken Schichten. (Vgl. S. 74.)

Die erneute Bromierung der belichteten Schichten förderte die Tatsache zutage, daß diese Schichten aufnahmsfähig für Brom waren, wie Silberschichten kurz vor der Beendigung der Subbromidbildung. Da aber kein metallisches Silber da war, so blieb eigentlich nur die Annahme übrig, daß Silberoxyd, Ag_2O, gebildet sein mußte. Die Entscheidung darüber konnten aber nur analytische Versuche bringen, die ich im folgenden beschreibe.

Der Gang dieser Versuche war folgender. Aus den berechneten Mengen Silbernitrat und Bromkalium stellte ich im Dunkeln durch Eingießen der Lösung der ersten Substanz in die Lösung der zweiten unter Umrühren 1 g Bromsilber her, fügte der Flüssigkeit Salpetersäure zu, um ein rasches Absitzen des Bromsilbers zu erzielen, und wusch durch Abgießen aus. Dann schwemmte ich das Bromsilber in 100 ccm 1,0 n Kalilauge auf und belichtete es in einem verschlossenen rotierenden Glaszylinder längere Zeit. Die Bogenlampe stand 25 cm von dem Zylinder entfernt und wurde mit 10 Amp. betrieben. Zwischen Bogenlampe und Glaszylinder stand die Küvette mit Wasser zur Absorption der Wärmestrahlung. Nun trennte ich Bodenkörper und Lösung durch Filtration und gewann so:

1. eine bromhaltige Kalilauge,
2. ein braunes Zersetzungsprodukt des Bromsilbers.

Produkt 1 reduzierte ich mit Zinkstaub, um nur Kaliumbromid zur quantitativen Brombestimmung zu haben, säuerte darauf mit Salpetersäure an und fällte nach Klärung der Lösung durch Filtrieren mit Silbernitrat.

Produkt 2 behandelte ich mit Essigsäure (ca. 50 %), und das dabei gewonnene Filtrat fällte ich mit Salzsäure und verdünnte es dann. Den Rückstand auf dem Filter trocknete ich kalt im Exsikkator, wog ihn und brachte

ihn in zwei Schiffchen zur Reduktion im Wasserstoffstrome. Zur Absorption des entstehenden Bromwasserstoffs legte ich zwei Schiffchen mit Kalistückchen in das Reduktionsrohr ein und konnte so gleichzeitig die Silber- und die Brommenge des Belichtungsproduktes ermitteln.

Alle Halogensilberniederschläge reduzierte ich im Wasserstoffstrome und brachte so nur metallisches Silber zur Wägung.

Die Resultate der drei Versuche waren:

Versuch a.	**Versuch b.**	**Versuch c.**
Belichtungszeit:		
$2\frac{1}{2}$ Std.	$2\frac{1}{2}$ Std.	$5\frac{1}{2}$ Std.
Bromgehalt der Kalilauge Produkt 1.		
18,6666	18,6750	18,6788
18,6295	18,6293	18,6290
0,0371 g Ag	0,0457 g Ag	0,0498 g Ag
= 0,0277 g Br.	= 0,0342 g Br.	= 0,0373 g Br.
Produkt 2. Trockenrückstand von 1 g Bromsilber:		
19,1467	19,1601	19,1555
18,2644	18,2640	18,2642
0,8823 g	0,8961 g	0,8913 g.
Anteil Silberoxyd (?) in Produkt 2 (Essigsäureauszug):		
18,6166	17,9299	18,6202
18,6046	17,9176	18,6042
0,0120 g Ag	0,0123 g Ag	0,0160 g Ag
Gehalt des Trockenrückstandes von Produkt 2 1. an Silber		
18,7768	18,7937	18,7854
18,2644	18,2640	18,2642
0,5124 g	0,5297 g	0,5212 g

2. an Brom

	18,4135	18,5500
durch Glasbruch verun-	17,9298	18,0598
glückte Bestimmung.	0,4837 g Ag	0,4902 g Ag
	= 0,3615 g Br.	= 0,3660 g Br.

Die Versuche bestätigten die Ergebnisse der Potentialmessungen. Es trat offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Mengen Bromsilber, Belichtungsprodukten und Kalihydrat ohne Rücksicht auf die Belichtungsdauer ein. Folgende Zusammenstellung möge das noch näher erläutern:

Von dem in 1 g Bromsilber enthaltenen Brom wurde abgeschieden:

bei Versuch a	Versuch b	Versuch c
6,5%	8,0%	8,7%.

Der Anteil des in Essigsäure löslichen Silbers betrug in Prozenten der in 1 g AgBr vorhandenen Silbermenge:

2,1%	2,15%	2,8%.

Verhältnis der Belichtungszeiten:

5	:	5	:	11.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß beim Belichten von Bromsilber unter Kalilauge in der Tat Ag_2O gebildet wurde, denn nur dieses ist in Essigsäure löslich.

Die rein chemischen Reaktionen bestätigten mir, wenn auch in gröberer Form, die Schlüsse, die ich aus den Potentialmessungen zog. Die letzten gestatteten aber oft noch Veränderungen da zu erkennen, wo die rein chemische Methode versagte.

Sehr eigenartig erschien die mehrmals beobachtete „entwickelnde“ Kraft der Kalilauge, auch im Dunkeln nach der Belichtung die Zersetzung der Schicht soweit zu fördern, daß die Schicht unempfindlich gegen Licht wurde. Die Tatsache könnte ich mit der Fähigkeit der Kalilauge, Brom zu absorbieren, erklären, aber so einfach kann der Prozeß nicht sein, denn die Entstehung von Silberoxyd

statt Silbermetalls bliebe dann unerklärt. Noch weniger verständlich wäre es dann, daß bei der Pottasche diese „entwickelnde“ Kraft die Regel bildete, wie im folgenden gezeigt wird. Ich stellte nun abwechselnd mit

E) b) Kalilauge und Pottasche

verschiedener Konzentration Versuche an.

Versuch 51.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: Pottasche $\frac{1}{10}$ Mol. = 13,8 g pro Liter.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,029 Volt. Anfangs fiel das Potential im Licht in $\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,20 Volt, erreichte nach $1\frac{1}{2}$ Min. mit — 0,240 Volt die Minimallage und 30 Min. später mit — 0,300 Volt das Minimum. Nun stieg es fast geradlinig in 21 Min. auf — 0,180 Volt. Im Dunkeln stieg das Potential in 1 Min. auf — 0,125 Volt und dann in 11 Min. geradlinig auf — 0,092 Volt.

Die Messung der Ablaufpotentiale verlief resultatlos.

Versuch 52

führte ich mit 0,1 n Pottaschelösung aus, um der Konzentration der Kalilauge bei den Versuchen 35 bis 50 möglichst nahe zu kommen. Die übrigen Vorbedingungen waren dieselben wie bei Versuch 51.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,041 Volt. Beim Belichten fiel das Potential fast geradlinig auf — 0,61 Volt in 9 Min. und trat nun mit einem Knick in die Minimallage ein. Das Minimum lag 151 Min. später bei — 0,693 Volt. In 28 Min. stieg darauf das Potential auf — 0,678 Volt. Im Dunkeln stieg es in 1 Min. auf — 0,53 Volt, über Nacht bei stehender Flüssigkeit auf + 0,007 Volt. Wohl Lichtschwankungen, nicht aber Än-

derungen in der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung machten sich im Potentialverlauf bemerkbar.

Bei erneutem Durchströmen der Lösung stellte das Potential sich auf — 0,049 Volt ein. Hiermit begann ich die Wiederbelichtung. Der Kurvenverlauf war anfangs dem der ersten Belichtung ähnlich. In $17\frac{1}{2}$ Min. fast geradlinigen Verlaufs erreichte mit — 0,591 Volt das Potential die Minimallage und 25 Min. später bei — 0,617 Volt das Minimum. Nun stieg es dauernd ohne Rücksicht auf Lichtstörungen oder Änderung der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung in 234 Min. auf — 0,214 Volt. Im Dunkeln ging es auf — 0,164 Volt in $\frac{1}{2}$ Min., dann in $42\frac{1}{2}$ Min. auf — 0,075 Volt.

Bei erneutem Belichten stieg das Potential weiter, die Schicht war also wesentlich chemisch verändert. Ich muß demnach auch bei der Pottasche, wie schon angedeutet, eine „entwickelnde" Eigenschaft annehmen.

Trotzdem stellte ich durch Potentialmessung die Abwesenheit metallischen Silbers fest. Das Wiederbromieren zeigte aber die Anwesenheit von bromabsorbierenden Stoffen an, aus denen Subbromid gebildet wurde.

Schon auf den ersten Blick zeigten sich die Potentialkurven der Versuche 51 und 52 verschieden voneinander. Gemeinsam war beiden der steile Abfall im Anfang der Belichtung, der rasche Übergang in die Minimallage und der Anstieg im Dunkeln. Beide Zweige der Kurven, Belichtungsstrecke wie Dunkelstrecke, wiesen Knickpunkte auf, so daß ich auf ziemlich scharf gesonderte verschiedene Reaktionen schloß, deren Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit wesentlich überschreiten würde. — Durchaus verschieden waren bei beiden Versuchen aber die Potentialwerte. Diesen Unterschied allein der verschiedenen Konzentration der Lösungen zuzuschreiben, hielte ich für gewagt, um so mehr, als beide Schichten sich gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung als unempfindlich erwiesen.

Zur Kontrolle nahm ich dann einen Versuch mit 0,2 n Kalilauge vor.

Versuch 53.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: Kalilauge 0,2 n.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,012 Volt. Beim Belichten fiel das Potential in 1 Min. geradlinig auf — 0,110 Volt. An dieser Stelle zeigte die Kurve einen Knick, fiel dann geradlinig bis — 0,204 Volt in 9 Min., ging in 5 Min. auf — 0,224 Volt, nach weiteren 6 Min. auf — 0,232 Volt herab, brauchte zum Abfall auf — 0,24Volt 10 Min. und blieb dort 7 Min. konstant. Dieser letzte Teil der Kurve gehörte also schon der Minimallage an. Eine Beschleunigung des Durchlaufs der Lösung legte die Minimallage mit — 0,318 Volt in 38 Min. auf ein tieferes Niveau. 97 Min. später fand ich bei — 0,347 Volt das Minimum. Eine Störung in der Belichtung durch Kohlenwechsel bei der Bogenlampe war durch einen Potentialanstieg von 0,007 Volt an der Kurve erkennbar. $4\frac{1}{2}$ Min. nach dem Minimum bei — 0,342 Volt verdunkelte ich, worauf die Potentialkurve steil anstieg.

Bei der Wiederbelichtung fiel das Potential von — 0,031 Volt auf — 0,263 Volt, den Beginn der Minimallage, in 19 Min. Das Minimum fand ich 95 Min. später bei — 0,310 Volt. Die Schicht reagierte auf Einflüsse von außen sehr träge, daher war eine Lichtstörung an der Potentialkurve nicht erkennbar. 60 Min. später bei — 0,305 Volt verdunkelte ich und ließ die Schicht 36 Std. unter der Lösung im Dunkeln stehen. Anscheinend zeigte diese „entwickelnde“ Eigenschaften, denn beim Wiederbelichten erwies sich die Schicht als unempfindlich gegen Licht; das Potential bewegte sich ohne Rücksicht auf die Lichtstärke nahe um — 0,04 Volt herum.

Silbermetall war nach der Belichtung nicht vorhanden, jedoch zeigte das Wiederbromieren unter Bildung von Subbromid die Anwesenheit von bromabsorbierenden Stoffen durch raschen Abfall der Stromstärke an.

Das Potentialminimum blieb hier weit von dem entfernt, das ähnlich dünne Schichten unter 0,1 n Kalilauge (vgl. bes. Versuche 45 und 46) gezeigt hatte, lag aber dem unter Pottaschelösung ($\frac{1}{10}$ Mol pro Liter) erreichten von Versuch 51 sehr nahe. Sonst fehlten der Potentialkurve aber die Merkmale der von Versuch 51.

Versuch 54.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: Pottasche, $\frac{1}{10}$ Mol pro Liter.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,032 Volt. Der Potentialverlauf im Licht war dem von Versuch 52 durchaus ähnlich. Es mag daher genügen, wenn ich für die erste Belichtung die Hauptwerte hier in einer kleinen Tabelle zusammenstelle.

Erster fast geradliniger Abfall auf	— 0,59 Volt	in	18 Min.
Eintritt in die Minimallage mit	— 0,59 „	„	0 „
Minimum bei	— 0,601 „	nach	$12\frac{1}{2}$ „
Anstieg danach auf	— 0,561 „	in	41 „
„ im Dunkeln steil auf	— 0,42 „	„	$\frac{1}{2}$ „
„ „ „ sanfter auf	— 0,082 „	„	53 „
„ „ „ ganz schwach bis	— 0,062 „	„	75 „

Beim Wiederbelichten erhielt ich eine eigentümliche Potentialkurve, die in der zweiten Belichtung bei Versuch 52 ein Analogon hatte. Der erste fast geradlinige Potentialabfall endete mit — 0,44 Volt nach 8 Min. Belichtung, womit die Minimallage begann. Das Minimum fand ich bei — 0,492 Volt nach 18 Min. Darauf stieg die Kurve fast geradlinig auf — 0,194 Volt in 52 Min. Im Dunkeln

stieg sie in $\frac{3}{4}$ Min. auf — 0,114 Volt und nach einem Knick in $27\frac{1}{4}$ Min. auf — 0,066 Volt.

Das rasche Überschreiten des Minimums zeigte, bis zu einem Knick gesteigert, die Kurve der zweiten Wiederbelichtung am folgenden Tage. Die Potentiale stelle ich in einer kleinen Tabelle zusammen.

Potential	nach Minuten	Bemerkungen
—0,036 Volt		Anfangsdunkelpotential
—0,015 „	1	im Licht der Bogenlampe
—0,039 „	4	mit 10 Amp. in 50 cm
—0,15 „	$1\frac{1}{4}$	Abstand
—0,251 „	$3\frac{1}{4}$	
—0,393 „	$6\frac{1}{2}$	
—0,428 „	4	
—0,449 „	6	
—0,481 „	7	Minimum
—0,038 „	69	fast geradliniger Anstieg
		Verdunkeln
—0,014 Volt	2	Abweichung von der letzten
—0,027 „	$\frac{1}{2}$	Richtung bedeutend
—0,035 „	1	
—0,042 „	$1\frac{1}{2}$	

Im weiteren Verlauf ging die Kurve der Abszissenaxe parallel. Dieser Verlauf der Potentialkurve erinnerte an die Erscheinung der Solarisation.

Metallisches Silber war nach der Belichtung nicht vorhanden. Die neue Bromierung der Schicht ergab wie bisher die Anwesenheit bromabsorbierender Stoffe, worunter jedenfalls Silberoxyd zu verstehen ist.

Die folgenden Versuche waren Parallelversuche zu den letzten und stellten die Verschiedenheit des Lichtpotentialverlaufs unter Kalilauge und unter Pottaschelösung unzweifelhaft fest.

Versuch 55.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: 0,2 n Kalilauge.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,014 Volt. In anfangs steilem, dann sanfterem Abfall erreichte im Licht das Potential mit — 0,44 Volt nach 30½ Min. die Minimallage und danach 51 Min. später das erste, 40 Min. darauf das zweite Minimum, beide mit — 0,458 Volt. Nach einem Ansteigen auf — 0,443 Volt in 54 Min. verdunkelte ich und erhielt ein allmählich immer sanfteres Ansteigen des Potentials in 16 Std. auf — 0,100 Volt. Eine Lichtstörung durch Kohlenwechsel in der Bogenlampe blieb auf den Potentialverlauf ohne Einfluß.

Die Potentialkurve der Wiederbelichtung zeigte abgesehen von einer kleinen Unregelmäßigkeit im Anfang der Belichtung nichts Bemerkenswertes. Ich stelle daher die Hauptzahlen in einer Tabelle zusammen.

Potential	nach Minuten	Bemerkungen
— 0,023 Volt		Anfangsdunkelpotential
— 0,054 „	½	
— 0,052 „	½	
— 0,055 „	½	
— 0,345 „	19½	Beginn der Minimallage
— 0,397 „	57	Minimum
— 0,362 „	81	
		Verdunkeln
— 0,284 Volt	22	
— 0,067 „	42	

Dasselbe wiederholte sich bei der zweiten Wiederbelichtung; deren Hauptzahlen waren:

Potential	nach Minuten	Bemerkungen
—0,025 Volt		Anfangsdunkelpotential
—0,049 „	1/2	Belichten mit der Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand
—0,049 „	1/2	
—0,047 „	1/2	
—0,276 „	29 1/2	Eintritt in die Minimallage
—0,296 „	22	Minimum
—0,293 „	15	13 Min. konstant
		Verdunkeln. Durchlauf der Lösung stand.
—0,21 Volt	1/4	
—0,012 „	48 Std.	

Nunmehr erwies sich die Schicht als vollkommen unempfindlich gegen Licht. Die Kalilauge hatte also „entwickelnde“ Eigenschaften.

Metallisches Silber war nach der Belichtung nicht vorhanden, dagegen zeigte die Kurve der Wiederbromierung die Anwesenheit der bromabsorbierender Stoffe an.

Versuch 56.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: Pottasche, 0,1 Mol. pro Liter.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,032 Volt. Bei Belichten fiel das Potential in $\frac{3}{4}$ Min. auf — 0,14 Volt. Nach $22\frac{3}{4}$ Min. erreichte es mit — 0,398 Volt die Minimallage und 11 Min. später bei — 0,401 Volt das Minimum. Nun stieg die Potentialkurve in 44 Min. auf — 0,174 Volt. Eine kleine Lichtstörung war an ihr erkennbar. Im Dunkeln stieg dann das Potential in $\frac{1}{4}$ Min. auf — 0,117 Volt, und die Kurve erreichte in 16 Std. in aufwärts- und abwärtsgehenden Wellen — 0,065 Volt.

Das Anfangsdunkelpotential der Wiederbelichtung betrug — 0,037 Volt. Die Anfangswerte des Lichtpotentials waren:

Potential		nach Minuten
— 0,03	Volt	. . $\frac{1}{4}$
— 0,02	„	. . $\frac{1}{2}$
— 0,018	„	. . $\frac{3}{4}$
— 0,016	„	. . $\frac{1}{2}$
— 0,015	„	. . $\frac{1}{2}$
— 0,015	„	. $1\frac{1}{2}$
— 0,017	„	. . $\frac{1}{2}$.

Darauf fiel es geradlinig bis zum Beginn der Minimallage mit — 0,300 Volt in $19\frac{1}{2}$ Min. und erreichte mit — 0,323 Volt das Minimum 19 Min. später. Nun stieg die Kurve allmählich steiler, später sanfter an und ging nach 147 Min. durch 0 hindurch. 67 Min. später, während deren die Kurve stetig weiter bis + 0,025 Volt gestiegen war, verminderte ich den Abstand der Lichtquelle auf 25 cm. Die Folge war ein plötzlicher Potentialanstieg auf + 0,047 Volt in $\frac{1}{2}$ Min. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich bei Einschaltung von 17 Amp. bei der Bogenlampe: hier ging das Potential von + 0,054 auf + 0,067 Volt in $\frac{1}{2}$ Min. Weiter belichtete ich nun mit der Bogenlampe mit 14 Amp. in 25 cm Abstand. Das Potential fiel langsam in 41 Min. auf + 0,04 Volt. Im Dunkeln fiel es weiter auf + 0,014 Volt in $\frac{1}{2}$ Min. und erreichte schließlich in ca. 16 Stunden — 0,044 Volt. Dieser Kurvenverlauf erinnert an die Erscheinung der Solarisation der Bromsilberplatte.

Die zweite Wiederbelichtung der Schicht mit der Bogenlampe mit 10 Amp. in 25 cm Abstand ergab völlige Umkehr des Potentialverlaufs bei bedeutend geringerer Lichtempfindlichkeit. Die Potentiale waren positiv und lagen nahe bei 0.

Die Potentialreaktion in 0,1 n Bromkaliumlösung zeigte die Anwesenheit metallischen Silbers an. Auch die Kurve der Wiederbromierung ließ das erkennen. Dies war der einzige Fall, daß unter alkalischen Flüssigkeiten metallisches Silber als Belichtungsprodukt auftrat. — Beruht

die Zersetzung des Bromsilbers im Licht auf Bromabspaltung, so muß eine hinreichend große Konzentration von Bromionen die Erschöpfung der Schicht verhindern, und es müssen Kurven entstehen, die denen ähnlich sind, die ich bei Anwendung von Bromkaliumlösung erhielt. Die beiden folgenden Versuche gründete ich auf diesen Gedanken.

Versuch 57.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: 0,1 Mol. KBr und 0,1 Mol. KOH pro Liter.

Das Anfangsdunkelpotential betrug + 0,149 Volt. Beim Belichten erhielt ich eine Potentialkurve, die den Kurven in der Form ähnlich war, die ich bei Anwendung von Kalilauge allein erhalten hatte. Das Bromkalium machte sich in keiner Weise bemerkbar. Fast geradlinig fiel die Kurve in 8 Min. bis — 0,498 Volt, dem Beginn der Minimallage, und erreichte in 68 Min. mit — 0,544 Volt das Minimum. Die Minimallage wies nur unwesentliche Schwankungen auf. Während 216 Min. stieg das Potential nun auf — 0,514 Volt. Ein Kohlenwechsel bei der Bogenlampe machte sich nur durch Schwankungen des Potentials um 0,02 Volt bemerkbar. Im Dunkeln stieg es erst rasch, dann langsamer. Die Schicht stand nun 5 Tage im Dunkeln unter der Lösung, und dann belichtete ich sie wieder.

Das Anfangsdunkelpotential betrug — 0,145 Volt, lag also dem ersten nahe. Der erste geradlinige Abfall in 1 Min. Belichtung endete mit dem Werte — 0,07 Volt. Nun bog die Kurve nach 46 Min. mit — 0,474 Volt in die Minimallage ein und erreichte nach weiteren 128 Min. mit — 0,48 Volt das Minimum. Eine Lichtstörung ergab das Abweichen der Kurve um 0,025 Volt vom geraden Verlauf. 8 Min. nach dem Minimum fand ich — 0,468 Volt.

Der Potentialanstieg im Dunkeln erfolgte ebenso wie bei der ersten Belichtung.

Das Kurvenbild zeigte kaum Unterschiede gegenüber denen, die ich mit 0,1 n Kalilauge allein erhalten hatte. Auch wies ich die Abwesenheit von metallischem Silber nach der Belichtung durch Potentialreaktion nach.

Anders lag die Sache beim folgenden Versuch.

Versuch 58.

Zeigten die bisherigen Versuche mit Pottasche als Lösung einen ganz eigenartigen Kurvenverlauf während der Belichtung, indem das Potential rasch abfiel, den tiefsten Punkt erreichte und dann wieder bedeutend anstieg, so verwischte der Zusatz von 0,1 Mol Bromkalium pro Liter Lösung den Unterschied zwischen den Lichtpotentialkurven von Versuchen mit Kalilauge und mit Pottaschelösung fast ganz. Das wurde vor allem bei der Wiederbelichtung klar.

Vorbedingungen.

Versilberungszeit: 90 Sek.

Lichtquelle: Bogenlampe mit 10 Amp. in 50 cm Abstand.

Lösung: 0,1 Mol Pottasche und 0,1 Mol. Bromkalium pro Liter.

Das Anfangsdunkelpotential betrug + 0,076 Volt. Beim Belichten fiel das Potential geradlinig in $\frac{1}{2}$ Min. auf 0,28 Volt und dann wieder fast geradlinig in $7\frac{1}{2}$ Min. bis — 0,539 Volt. Mit dem Minimum — 0,566 Volt 5 Min. später begann die Minimallage. Das Potential stieg nun — charakteristisch für die Anwesenheit von Pottasche! — in 76 Min. auf — 0,455 Volt und schwankte jetzt um wenige Hundertel Volt hin und her. Gegen Änderungen der Lichtstärke war die Schicht sehr empfindlich. Der Anstieg im Dunkeln entsprach dem unter Kalilauge.

Daß das Potential im Licht nicht über — 0,455 Volt hinausstieg, schreibe ich der Anwesenheit von Bromkalium zu.

Ganz der Belichtungskurve unter Kalilauge ähnlich war aber nun die der Wiederbelichtung, deren Hauptwerte ich daher in einer kleinen Tabelle nur kurz mitteile.

Potential	nach Minuten	Bemerkungen
0,035 Volt		Anfangsdunkelpotential
— 0,32 „	2	geradliniger Abfall
— 0,503 „	39	Beginn der Minimallage
— 0,522 „	175	Minimum
— 0,475 „	$\frac{1}{2}$	Verdunkeln
— 0,025 „	16 Std.	bei stehender Lösung

Durch Potentialreaktion stellte ich die Abwesenheit metallischen Silbers fest.

Ich kann also nur bei Anwendung von Pottaschelösung dem Bromkaliumzusatz eine wesentliche Bedeutung zuschreiben, während er bei Kalilauge fast ohne Einfluß blieb. Hier bei der Pottasche hatte er aber die sonst so deutlich erkennbare Erscheinung verhindert, daß die Zersetzung des Bromsilbers auch nach der ersten Belichtung im Dunkeln weiterging, bis die Schicht gegen Licht unempfindlich geworden war. Hier war vielmehr die Empfindlichkeit der Schicht bei der Wiederbelichtung unvermindert. Ferner verhinderte der Bromkaliumzusatz bei Pottaschelösung den Potentialanstieg im Licht nach dem Minimum, der oft über 0 hinausging und zur Umkehr der Kurve führte analog der als Solarisation in der Photographie bekannten Erscheinung.

Ein Vergleich der Resultate der Versuche 51 bis 56 ergab folgendes. Kalilauge in 0,2 n Lösung sowie Pottaschelösung ($\frac{1}{2^0}$ wie $\frac{1}{1^0}$ Mol pro Liter) zeigten nach der Belichtung der Schicht im Dunkeln „entwickelnde“ Eigenschaften. Bei Kalilauge blieb im Licht das Potential in

der Nähe des Minimums, es trat also das überall gefundene Gleichgewicht zwischen Bromsilber, den Belichtungsprodukten und Kalilauge im Licht ein. Bei Pottasche dagegen wurde das Minimum rasch erreicht und fast ebenso rasch verlassen. Das Potential stieg im Licht mehrmals noch über 0 hinaus. Hier fand sich also das Gleichgewicht nicht (vgl. Vers. 58). Dieses Verhalten der Pottasche ist nicht recht verständlich. Metallisches Silber fand ich nach der Belichtung nur einmal vor (Versuch 56).

Bei allen Versuchen des Abschnittes E. mit alkalischen Flüssigkeiten stellte ich als Belichtungsprodukt Silberoxyd neben Silbersubbromid und Silberperbromid fest.

Zusammenfassung.

Beim Belichten von Halogensilber auf einem Platinblech unter einer Lösung, die den elektrischen Strom leitet, bildet sich ein Potential aus. Dieses Potential benutzte ich dazu, die in der Schicht im Lichte vor sich gehenden Prozesse zu studieren. Es ergab sich ganz allgemein die Tatsache, daß das Halogen vom Licht durch die Schicht hindurch an das Platinblech getrieben wurde, denn die Lösung ließ kaum Halogen erkennen und die Schichten zeigten sich gegen Änderungen der Durchlaufgeschwindigkeit der Lösung unempfindlich. Das Belichtungspotential zeigte drei Abschnitte: einen geradlinigen Abfall, den Übergang in die Minimallage, die Minimallage mit dem Minimum.

Die Versuche mit Chlorsilber zeigten eine so große Kompliziertheit der Erscheinungen, daß es mir ratsam erschien, zuerst das einfacher reagierende Bromsilber zu untersuchen. Immerhin fand ich beim Chlorsilber, daß ich nie dasselbe Ausgangsmaterial erzielte. Die Zersetzung im Licht verlief anfangs in zwei Phasen.

Beim Bromsilber traten diese nicht zu Tage, und ich erhielt auch als Ausgangsmaterial immer gelbes AgBr.

Bromionen in der Lösung verhinderten die volle Ausbildung des Lichtpotentials durch Verzögerung der Zersetzung des Bromsilbers im Licht. Bei Lösungen indifferenter Natur ohne Bromionen, wie Kaliumphosphat und Kaliumsulfat, fand ich daher auch niedrigere Potentiale. Oxydierende Lösungen beförderten die Zersetzung des Bromsilbers. Kam nun ein Reduktionsmittel oder Alkali dazu, so wurde das Reaktionsgleichgewicht im Licht immer wieder durch Entfernung des Broms gestört. Es muß aber noch ein unlösliches Belichtungsprodukt mit Oxydationspotential entstehen, denn die Schicht war nicht zu erschöpfen. Als solches konnte nur Silberperbromid in Betracht kommen. Bei den Versuchen mit Persulfat konnte nur Silberperoxyd entstanden sein, da die Schicht trotz oxydierender Eigenschaften Brom leicht absorbierte. Bei Anwendung starker Reduktionsmittel bildete sich metallisches Silber, daher fand ich kein Oxydationspotential. Sonst fand ich metallisches Silber als Belichtungsprodukt nur äußerst selten, relativ am häufigsten bei den Versuchen mit Pottaschelösung. Bei der Belichtung von Bromsilber unter Kalilauge entstand Silberoxyd. Es bildete sich ein Gleichgewicht zwischen den Mengen Bromsilber, Belichtungsprodukten und Kalilauge aus. Pottaschelösung endlich zeigte abnorme Erscheinungen, bei Zusatz von Bromkalium verhielt sie sich der Kalilauge ähnlich.

Es ist klar, daß diese Arbeit nur einen ersten Schritt in der elektromotorischen Untersuchung der Lichtzersetzung der Silberhaloide bedeuten kann, und daß auch bei dem eingehender untersuchten Bromsilber noch viele Fragen offen bleiben. Manche habe ich angedeutet. Über das chemische Gleichgewicht zwischen Bromsilber, Belichtungsprodukten und Kalilauge im Licht wird bereits weitergearbeitet, und es haben sich dabei interessante Ergebnisse gezeigt.